

UNIVERSITÉ DE PARIS

—

FACULTÉ DE PHARMACIE

ANNÉE SCOLAIRE 1954-1955

SÉRIE U

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA
FACULTÉ DE PHARMACIE DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
POUR L'OBTENTION
DU GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
MENTION : PHARMACIE

PAR

M^{ME} ZORA BLAGOJEVIC

Assistante de Faculté à Belgrade

CONTRIBUTION A LA DÉTERMINATION DES ERREURS EN CHIMIE ANALYTIQUE

présentée et soutenue le Juin 1955

Jury: {

MM. DOMANGE, Président
MORETTE, Professeur
GUY, Maître de Conférences

CENTRE DE DOCUMENTATION UNIVERSITAIRE
et S. E. D. E. S. réunis

5, Place de la Sorbonne, 5

PARIS - V^e

1955

Personnel de la Faculté de Pharmacie de Paris

ADMINISTRATION

MM. RENÉ FABRE, *Doyen*, C. ✱, ✱ I.
DELABY, *Assesseur*, O. ✱, ✱ I.
G. CUVIER, *Secrétaire Général*, ✱ I.
MM.
L. JEANDEL, *Secrétaire*, ✱ I. A. QUILLIOT, *Rédacteur*.
E. BUVAT, *Commis*, ✱ I. M^{lle} M. DENNY, *Rédactrice*.
M^{me} M.-L. ESPINASSE, *Rédactrice*, ✱ A.

PROFESSEURS

MM. FABRE, C. ✱, ✱ I.	Toxicologie.
DELABY, O. ✱, ✱ I.	Pharmacie chimique.
FLEURY, ✱, ✱ I.	Chimie biologique.
PICON, O. ✱, ✱ I.	Chimie minérale.
MASCRE, O. ✱, ✱ I.	Botanique.
JANOT, ✱, ✱ I.	Pharmacie galénique.
CHARONNAT, ✱, ✱ I. ...	Chimie organique.
VALETTE, ✱, ✱ I.	Pharmacodynamie.
BEDEL, ✱, ✱ I.	Législation, Déontologie et Histoire de la Pharmacie.
PARIS, ✱, ✱ A.	Histoire naturelle des médicaments simples d'origine végétale.
GUILLLOT, ✱, ✱ A.	Physique.
GAUTIER, ✱, ✱ I.	Chimie analytique.
LAMBIN (M ^{lle}), ✱, ✱ I. ...	Microbiologie.
RAOUL, ✱ A.	Zoologie appliquée.
DOMANGE, ✱, ✱ I.	Professeurs à titre personnel.
COURTOIS, ✱, ✱ A.	
CRETE, ✱ A.	
CAVIER, ✱ I.	Professeurs sans chaire.
MORETTE, ✱, ✱ A.	
TRUHAUT, ✱, ✱ I.	

Doyen honoraire : M. RADAIS, C. ✱, ✱ I.

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. DÉLEPINE, C. ✱, ✱ I. et LEBEAU, C. ✱, ✱ I., Membres de
l'Institut.
BOUGAULT, C. ✱, ✱ I., HÉRISSEY, C. ✱, ✱ I.
LAUNOY, O. ✱, ✱ I.

MAITRES DE CONFERENCES

MM. MOREAU, ✱ A.	Sciences physiques et chimiques.
GUY,	Sciences physiques et chimiques.
GERMAN, ✱ A.	Sciences naturelles.
PIETTE, ✱ A.	Sciences naturelles.
QUEVAUVILLER, ✱ A. ..	Sciences naturelles.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. CORRIEZ, ✱ I.	Physique.
HARISPE, ✱ A.	Chimie générale et pharmaceutique.
DEYSSON,	Botanique.
GIRARD, ✱ A.	Chimie biologique.
MANGEOT, ✱ A.	T. P. quatrième année.
RENAULT H., ✱ A.	Chimie analytique.
DESIGNES,	Microbiologie.
BORY,	Sérologie.
N,	Biologie animale.

INSTITUT DE PHARMACOTECHNIE ET DE PHARMACODYNAMIE

MM. GOUTAREL, ✱ A.	Pharmacotechnie galénique.
WAROLIN,	Pharmacotechnie chimique.
N,	Pharmacodynamie.

BIBLIOTHÈQUE

<i>Conservateur</i>	M. GARNIER, ✱, ✱ I.
<i>Bibliothécaires</i>	{ M ^{lle} LAVAUD, ✱ I.
	{ M ^{me} KREHMER.



A Monsieur le Professeur DOMANGE,

Professeur à la Faculté de Pharmacie de Paris,

Directeur du Laboratoire National de Contrôle des Médicaments,

Chevalier de la Légion d'Honneur.

En témoignage de ma respectueuse
et profonde reconnaissance.

A tous les miens

et à tous ceux qui me sont chers.

Avant d'exposer les résultats de notre travail, nous tenons tout d'abord à exprimer notre très grande reconnaissance à Monsieur le Professeur DOMANGE auprès duquel nous avons trouvé les conseils les plus bienveillants et qui nous a donné le sujet même de cette thèse. Nous le remercions de son accueil et de la charge qu'il a bien voulu assumer en nous guidant dans le domaine complexe des problèmes de la statistique. Nous sommes heureux de lui exprimer notre profond attachement et notre respectueuse gratitude.

Qu'il nous soit aussi permis de le remercier d'avoir accepté de présider notre jury.

Nous remercions Monsieur le Professeur MORETTE et Monsieur le Professeur GUY d'avoir bien voulu examiner notre travail. Nous tenons également à leur exprimer notre reconnaissance pour avoir accepté de faire partie du jury de notre thèse.

Nos remerciements respectueux vont aussi à Monsieur MLADENOVIC MILOŠ, Professeur de Faculté de Pharmacie à Belgrade.

Il nous est agréable d'exprimer notre gratitude toute particulière au Gouvernement yougoslave et à l'Organisation Mondiale de la Santé qui ont bien voulu nous donner les moyens matériels d'effectuer ce travail.

Nous n'oublierons jamais que nous avons trouvé auprès de nos camarades du Laboratoire National de Contrôle des Médicaments une franche amitié et une aide souvent précieuse. Nous les remercions très amicalement.

concl
(3)

Une étude rétrospective
de la pharmacothérapie

II nous a paru utile de pu
étudier les opérations analytiques

CONTRIBUTION À LA DÉTERMINATION DES ERREURS EN CHIMIE ANALYTIQUE

Lorsque, après avoir laborieusement séparé les constituants d'un mélange et les avoir dosés, l'analyste se demande quelle confiance il faut accorder aux valeurs obtenues, il hésite à répondre. En effet l'analyste possède rarement les éléments d'information qui lui permettraient de se faire une opinion. Les opérations effectuées, pesées, mesures de volumes, précipitations, entraînements à la vapeur d'eau, extractions par solvants, appréciations de virages de colorants sont entachées d'erreurs. Dans quelles proportions se répercutent-elles sur le résultat final ? Nous ne prétendons pas pouvoir résoudre le problème dans son ensemble, mais apporter quelques éléments d'information.

Afin de faciliter la tâche des analystes nous rappellerons tout d'abord les données essentielles générales du calcul statistique en apportant quelques éclaircissements sur des points généralement peu développés et souvent obscurs dans divers ouvrages spécialisés. Nous nous attacherons à mettre en évidence l'esprit et les modes si particuliers de raisonnement des recherches statistiques. Nous exposerons ensuite quelques travaux publiés dans différentes revues et enfin nous décrirons les mesures que nous avons faites et les conclusions que l'on peut en tirer.

Ce problème préoccupe beaucoup les services chargés du contrôle des médicaments. Des études très intéressantes ont été faites sur ce sujet par Mr. G. THOMAS (1). Cet auteur décrit les tentatives faites par un certain nombre de pharmacopées pour déterminer les tolérances admises dans diverses conditions. Il rappelle comment on peut comparer l'échantillon analysé à un standard de qualité donnée et il en montre l'application à des dragées de P.A.S.

Auparavant l'American Pharmaceutical Association avait tenté de déterminer les limites de confiance attribuables à des résultats analytiques relatifs à des médicaments galéniques. Il se présente certaines difficultés d'interprétation dues à la diversité d'origine des données statistiques. Des recherches entreprises par GOLDSTEIN (2) sur des données plus précises permettent de tirer quelques conclusions plus nettes. On peut également citer les données de DUFRENOY et GOYAN (3).

Une étude rédigée surtout pour l'appréciation de la qualité dans l'industrie pharmaceutique a été publiée par H. PENAU, J. PHILIPPE et E. SAIAS (4).

Il nous a paru utile de prendre le problème différemment, par la base, d'étudier les opérations analytiques simples et de tenter de remonter peu à peu à

des techniques plus compliquées, sans cependant nous faire d'illusions sur l'ampleur de la tâche à accomplir.

Nous avons trouvé dans une série d'ouvrages spécialisés le soutien théorique dont nous avons besoin. Nous citerons en particulier les livres suivants.

En langue française :

A. MORETTE, Initiation au Calcul statistique des erreurs, 1951, S.E.D.E.S.
99, Boulevard Saint Michel, Paris.

E. MORICE, M^{le} A. TISSERAND, J. REBOUL, Méthodes statistiques en Médecine et en Biologie, 1947, Masson, Paris.

J. MOTHES, Techniques modernes de contrôle des fabrications, 1952, Dunod, Paris.
(Ouvrage très documenté avec bibliographie importante et tables).

En langue anglaise on peut indiquer les manuels suivants à caractère essentiellement pratique.

W.J. YOUDEN, Statistical methods for chemists, 1951, John Wiley and Sons, New-York;
Chapman and Hall, Londres.

Oliver L. LACEY, Statistical methods in experimentation, 1953, Mc Millan C^o, New-York.

A.H. BOWKER and H.P. GOODE, Sampling inspection by variables; 1952, Mc Graw-Hill Book C^o, New-York, Toronto, Londres.

1^{ère} PARTIE

NOTIONS FONDAMENTALES SUR LES CALCULS STATISTIQUES

Dans cet exposé nous n'examinerons que les données qui sont essentiellement utiles à l'analyste en nous limitant de plus à l'étude des erreurs et laissant de côté l'étude de l'appréciation de la qualité d'un lot.

Lorsque l'on groupe les résultats obtenus en répétant un grand nombre de fois la même opération analytique sur le même produit on observe que les chiffres trouvés ne sont pas en général identiques mais qu'ils se dispersent autour d'une valeur moyenne. L'amplitude de cette dispersion nous renseigne sur le "degré de précision" de la valeur obtenue, c'est-à-dire sur la reproductibilité de l'opération analytique. La valeur moyenne dont nous venons de parler peut ou non correspondre à la valeur réelle de la grandeur cherchée. Si elle correspond on dit que la méthode est "exacte". Dans le cas contraire il existe une différence, une erreur systématique, dont l'étude peut être entreprise et dont on peut souvent tenir compte pour arriver à un résultat correct.

Le but du calcul statistique est de permettre d'apprécier les écarts susceptibles de se produire, de préciser quelle confiance on peut avoir dans la valeur de la moyenne obtenue avec un nombre limité d'essais.

Ce résultat constitue un progrès important sur les procédés empiriques habituellement suivis par les chimistes. Dans ces procédés on effectue deux dosages et l'on s'estime satisfait si l'écart entre les deux n'est pas trop grand. Dans le cas contraire on en fait un troisième et l'on juge si ce troisième est d'accord avec l'un des deux premiers. Si l'on ne peut conclure on recommence encore. Une telle manière de faire est peu sûre à moins que de très nombreuses expériences antérieures aient montré quelle précision on peut pratiquement attendre de la méthode. Mais lorsque le dosage n'a été effectué dans les mêmes conditions opératoires que deux ou trois fois il est imprudent de conclure que l'on possède un résultat correct parce que deux essais ont été concordants. Il s'ajoute d'ailleurs une difficulté supplémentaire. Quand peut-on s'estimer satisfait ? Sur quelles bases peut-on s'appuyer pour dire que l'écart observé est négligeable ? On ne peut répondre avec précision.

Un analyste peut, bien sûr, faire de l'excellente analyse sans calcul statistique lorsqu'il a effectué la même opération plusieurs dizaines de fois. La pratique lui permet de déceler les résultats anormaux et d'apprécier dans une certaine mesure l'exactitude et la précision de la méthode. Ce faisant, sa longue pratique lui a sans doute appris à apprécier la méthode mais d'une façon in-

complète. En particulier il ne sait pas comment se distribuent les écarts et si le nombre obtenu est exceptionnel ou normal, ni combien de fois il doit répéter l'analyse pour arriver au but.

ELEMENTS DE CALCUL STATISTIQUE.

FREQUENCE.

Les résultats analytiques obtenus sont dispersés ainsi que nous venons de le dire. Ils constituent une distribution statistique d'origine expérimentale.

Dans cette distribution un certain nombre de valeurs se répètent. Pour chacune d'elles le quotient du nombre n_i des observations identiques par le nombre total N d'observations donne ce que l'on appelle la fréquence.

$$f_i = \frac{n_i}{N}$$

La somme des fréquences $f_1 + f_2 + \dots$ est égale à 1 puisque $\sum n_i = N$.

La fréquence possède des analogies avec la probabilité.

En effet lorsqu'une grandeur X peut prendre des valeurs $x_1, x_2, \dots, x_n$ et si on observe n_1 valeurs x_1, n_2 valeurs x_2 etc... la probabilité p_i pour que X prenne la valeur x_i est égale à la limite de $\frac{n_i}{N}$ lorsque $N = \sum n_i$ augmente indéfiniment.

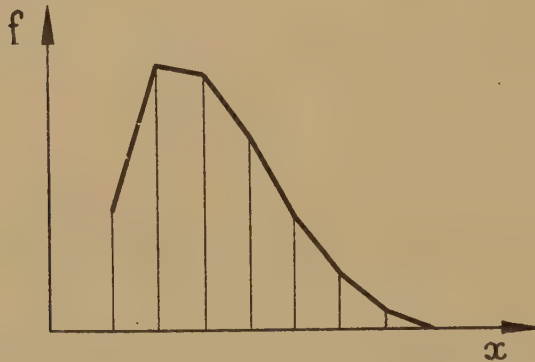
On a

$$p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_n = 1.$$

La relation qui unit les probabilités p_i aux valeurs x_i est la "loi de probabilité".

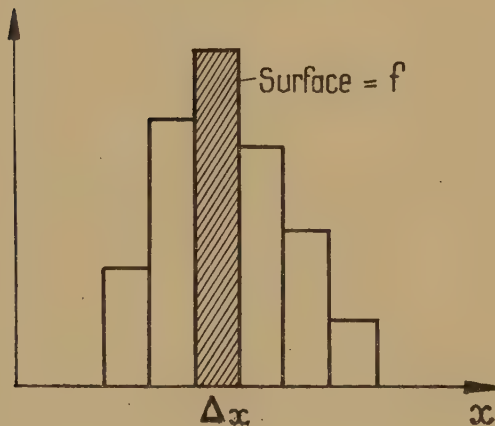
Par la suite nous assimilerons les valeurs expérimentales obtenues à une distribution faite suivant une certaine loi de probabilité et nous étendrons les propriétés présentées par la distribution théorique à la distribution expérimentale. A l'origine de l'utilisation des calculs statistiques se place donc une hypothèse sur la dispersion de la distribution expérimentale. Nous y reviendrons plus loin.

On représente habituellement l'ensemble des résultats par une courbe de fréquence, appelée également "polygone de fréquence" en portant en abscisses les valeurs $x_1, x_2, \dots$ et en ordonnées les fréquences correspondantes.



Lorsque le caractère étudié est continu on rassemble les observations par groupes dans un intervalle Δx pris entre deux limites voisines, par exemple, pour le poids de comprimés,

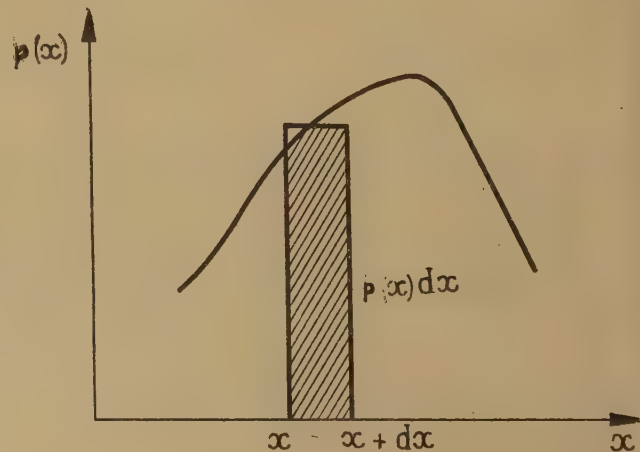
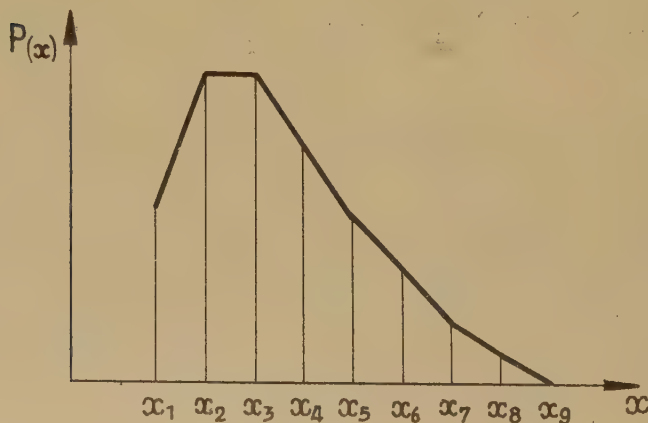
$\Delta x = 0,02$ g. On calcule la fréquence des comprimés ayant des poids compris dans cet intervalle de deux centigrammes. La fréquence est représentée par la surface d'un rectangle dont la base est égale à l'intervalle Δx . On a alors un "histogramme".



Ces modes de représentation se retrouvent avec les probabilités.

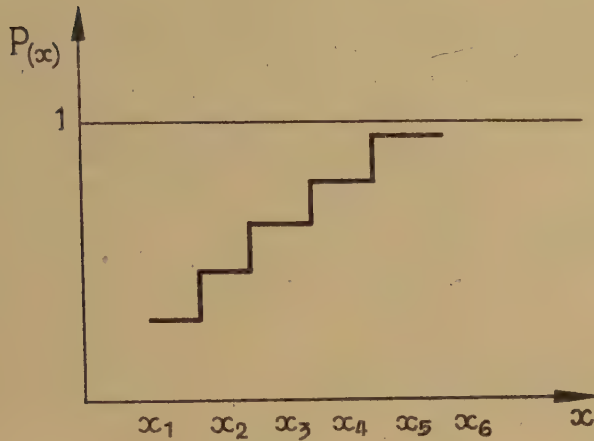
Si la loi est discontinue on a un polygone. La probabilité est portée en ordonnée.

Si la loi est continue, à chaque intervalle infinitésimal dx correspond une probabilité représentée par l'aire d'un rectangle de surface égale à cette probabilité, de hauteur fonction de x que l'on représente par $p(x)$.



La probabilité a alors pour expression $p(x) dx$.

Si l'on trace la courbe $p(x)$ en fonction de x , la probabilité pour une valeur donnée x est l'aire du rectangle en hachures.

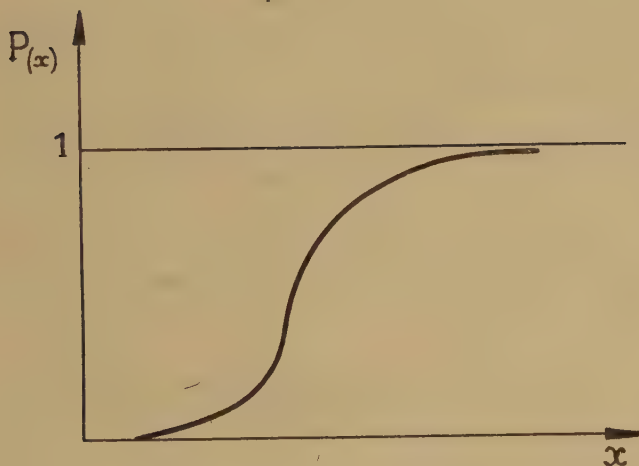


On fait intervenir dans les calculs ce que l'on appelle la fonction des probabilités totales désignée souvent plus brièvement sous le nom de fonction de distribution.

Considérant une valeur x_i de la grandeur X on obtient cette fonction en additionnant les probabilités de x et celles des valeurs inférieures.

Ainsi si la distribution est discontinue on a :

$$P(x_i) = p_1 + p_2 + \dots + p_i$$

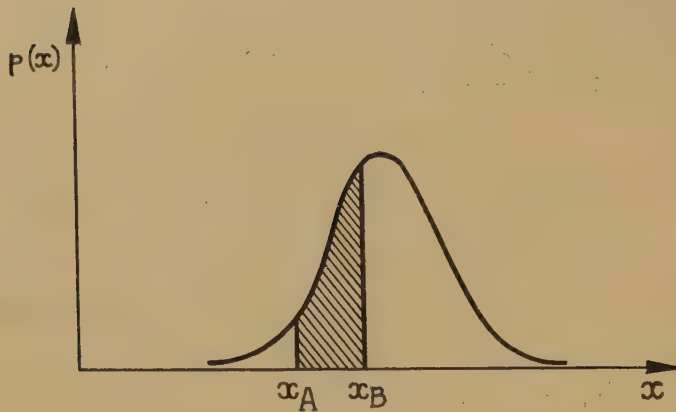


Dans le cas d'une distribution continue la somme des probabilités $p(x) dx$ n'est autre que l'aire comprise entre la courbe $p(x)$ et l'axe des x qui s'obtient en intégrant l'expression $p(x) dx$.

$$\text{Dans ce cas } P(x) = \int p(x) dx$$

Pour tout le domaine d'existence, la somme des probabilités est 1 comme nous l'avons vu plus haut, c'est-à-dire que

$$P(x) = \int p(x) dx = 1$$



L'aire totale comprise entre la courbe $p(x)$ et l'axe de x est égale à l'unité.

La probabilité pour que X soit dans un intervalle donné compris entre x_A et x_B est l'aire comprise entre la courbe $p(x)$, l'axe des abscisses et deux parallèles à l'axe des ordonnées aux points x_A et x_B .

La probabilité est représentée alors par

$$\int_{x_A}^{x_B} p(x) dx$$

CARACTERISTIQUES DE LA DISTRIBUTION.

Lorsqu'on examine la courbe de fréquences d'un certain nombre de valeurs expérimentales, il apparaît trois données essentielles, le centrage des valeurs, leur étalement et la forme de la courbe.

La forme de la courbe indique à quelle loi de probabilité on a affaire.

Le centrage est défini par le mode et la médiane. Le mode est la valeur x_1 possédant le plus grand nombre d'observations. Il correspond au maximum de la courbe de fréquences. La médiane est la valeur x_1 qui a autant d'observations plus petites que d'observations plus grandes.

À la dispersion correspond l'amplitude qui est l'intervalle entre la plus grande et la plus petite observation.

On calcule très fréquemment la moyenne arithmétique désignée par m, μ , ou $\bar{x}$.

$$\bar{x} = \frac{\sum x_1}{N}$$

L'écart moyen e est la moyenne des valeurs absolues des écarts observés de chaque valeur x_1 par rapport à la moyenne

$$e = \frac{\sum |x_i - \bar{x}|}{N}$$

L'écart moyen est peu utilisé car il présente des inconvénients sérieux. Son calcul conduit à des résultats différents suivant le mode de groupement des valeurs observées. Il n'est donc pas convenable pour estimer la précision de la méthode.

On utilise essentiellement la variance σ^2 , moyenne des carrés des écarts.

$$\sigma^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N}$$

La variance jouit de propriétés précieuses dont nous parlerons par la suite.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N}} \quad \text{est l'écart-type.}^*$$

LOIS DE PROBABILITE. LOI NORMALE.

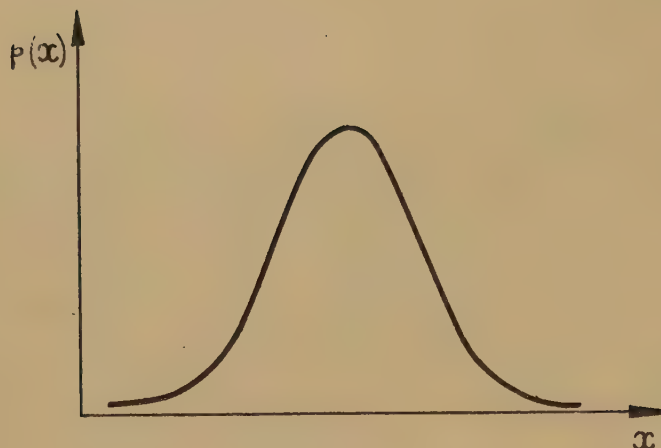
Il existe plusieurs types théoriques principaux de distribution correspondant à tel ou tel problème particulier. Les mesures effectuées dans le domaine scientifique présentent presque toujours la propriété de se distribuer symétriquement autour de la moyenne. La fréquence d'obtention d'écarts de valeur donnée par rapport à la moyenne suit une loi dite loi normale de GAUSS-LAPLACE pour un nombre infini de mesures. Cette loi est définie lorsque l'on connaît la moyenne μ et la variance σ .

En effet la probabilité élémentaire $p(x) dx$ s'exprime par la relation

$$p(x) dx = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x - \mu)^2}{2\sigma^2}} dx$$

$x - \mu$ est l'écart par rapport à la moyenne μ . Etant donné qu'il n'apparaît que la carré de l'écart, la courbe $p(x)$ est symétrique par rapport à la moyenne μ . C'est la courbe en cloche de GAUSS allant de $-\infty$ à $+\infty$.

* Dans les calculs numériques on remplace souvent $\sum (x_i - \bar{x})^2$ par l'expression équivalente $\sum x_i^2 - \frac{(\sum \bar{x}_i)^2}{N}$



Plus l'écart-type σ est grand plus la courbe est aplatie. Dans la formule apparaît l'écart $x - \mu$ qui dépend de l'unité utilisée. Pour éviter cet inconvénient, on convient de prendre comme unité de mesure l'écart-type σ de sorte que l'écart p a r rapport à la moyenne devient

$$t = \frac{x - \mu}{\sigma}$$

Autrement dit l'origine $t = 0$ correspond à la moyenne μ .

L'expression de la probabilité élémentaire prend alors une forme très générale le indépendante des mesures effectuées que l'on appelle "loi réduite" de sorte que la probabilité élémentaire de la loi de LAPLACE-GAUSS devient

$$p(t) dt = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{t^2}{2}} \cdot dt$$

Ce changement de variable a permis de constituer des tables générales donnant les valeurs de $p(t)$ à partir de t , à partir desquelles on peut tirer des conclusions utilisables pour le cas particulier étudié, car le calcul de $p(x)$ à partir de $p(t)$ donné par les tables peut se faire facilement puisque

$$p(x) = \frac{p(t)}{\sigma}$$

Nous verrons plus loin que nous aurons surtout besoin de calculer la probabilité correspondant à un intervalle donné de x_A à x_B

$$\int_A^B p(x) dx \quad \text{ou sous forme réduite}$$

$$\int_{t_A}^{t_B} p(t) dt$$

Il a été dressé des tables générales dans lesquelles on trouve, pour des valeurs données t_s de t , la valeur de l'expression

$$s = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{ts} e^{-\frac{t^2}{2}} dt$$

Il a été inutile de prendre des valeurs de t négatives puisque la courbe est symétrique par rapport à $t = 0$.

On conduit le calcul comme suit. L'intervalle $t_A \dots t_B$ est la différence de deux valeurs $-\infty \dots t_B$ et $-\infty \dots t_A$ donc

$$\int_{t_A}^{t_B} p(t) dt = \int_{-\infty}^{t_B} p(t) dt - \int_{-\infty}^{t_A} p(t) dt$$

On lit dans la table les valeurs de s en face de t_A et de t_B et on obtient $\int_{-\infty}^{t_B}$ et $\int_{-\infty}^{t_A}$ en prenant la valeur $0,5 + s$ ou $0,5 - s$ suivant que t_A

ou t_B sont positifs ou négatifs. Il n'y a plus qu'à faire la différence pour avoir la probabilité correspondant à l'intervalle fixé (0,5 provient de ce que la moitié de l'aire de la courbe à partir de la moyenne, c'est-à-dire pour $t = 0$ est égale à $\frac{1}{2}$).

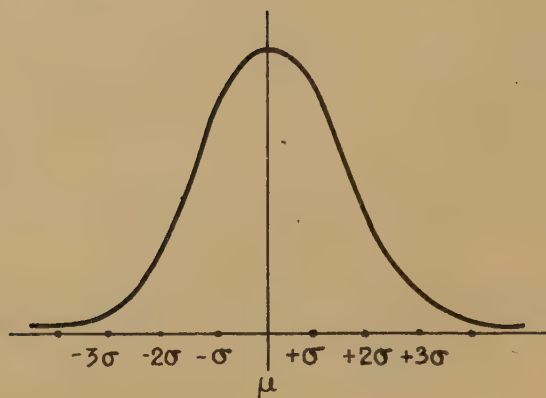
Ce calcul nous permet de mettre en évidence une propriété fondamentale de la loi normale de GAUSS.

Reprenant la formule $t = \frac{x - \mu}{\sigma}$ on en tire

$x = \mu + t\sigma$. La courbe étant symétrique par rapport à la moyenne, μ , cherchons la probabilité correspondant à l'intervalle $\mu - t\sigma \dots \mu + t\sigma$, c'est-à-dire, dans la forme réduite, à l'intervalle $-t \dots +t$.

La table donne par exemple pour $t = 1$, $s = 0,3143$

ce qui donne :



$$\int_{-\infty}^{+t} = 0,5 + 0,3413 = 0,8413$$

$$\int_{-\infty}^{-t} = 0,5 - 0,3413 = 0,1587$$

$$\int_{-t}^{+t} = 0,68$$

Cela veut dire que si l'on considère l'intervalle compris autour de la moyenne entre $-\sigma$ et $+\sigma$ la probabilité est de 68% environ. On trouverait de la même façon environ

50% pour $t = \frac{2}{3}$ environ

95% $t = 2$ environ

plus de 99% $t = 3$ environ

ASSIMILATION D'UNE DISTRIBUTION EXPERIMENTALE A LA LOI NORMALE DE GAUSS.

De longues séries d'expériences ont permis d'observer que les mesures du genre de celles qui interviennent en analyse se rapprochent, pour un nombre infini de mesures, d'une distribution suivant une loi normale de GAUSS de moyenne μ et d'écart-type σ . En effet la médiane et la moyenne μ ont la même valeur, ce qui met en évidence la symétrie de la courbe de fréquences. De plus on note que, ayant calculé l'écart-type σ , 95% environ des résultats se situent dans l'intervalle $\mu \pm 2\sigma$, que 65% environ se placent entre $\mu - \sigma$ et $\mu + \sigma$.

Etant donné que cet écart-type σ constitue une mesure de la précision de la détermination effectuée, il semble donc impossible, étant donné qu'il faudrait un nombre infini de déterminations, de connaître les vraies valeurs de μ et de σ . La théorie statistique permet, à partir d'un petit nombre de déterminations, d'obtenir une moyenne μ' et un écart-type σ' qui constituent une estimation de μ et de σ . Nous désignerons désormais avec des indices ' les caractéristiques obtenues expérimentalement. Ce faisant on admet que le petit nombre de déterminations utilisées fait partie d'une population-mère infinie. Autrement dit on cherche à se faire une idée de la population-mère à partir d'un petit nombre d'éléments de cette population.

Si l'on n'a que quelques dizaines de valeurs on doit prendre pour estimation σ' la valeur $\sigma = \sqrt{\frac{\sum d^2}{n-1}}$. C'est ainsi qu'ultérieurement nous cal-

culerons les écarts-types des résultats expérimentaux.

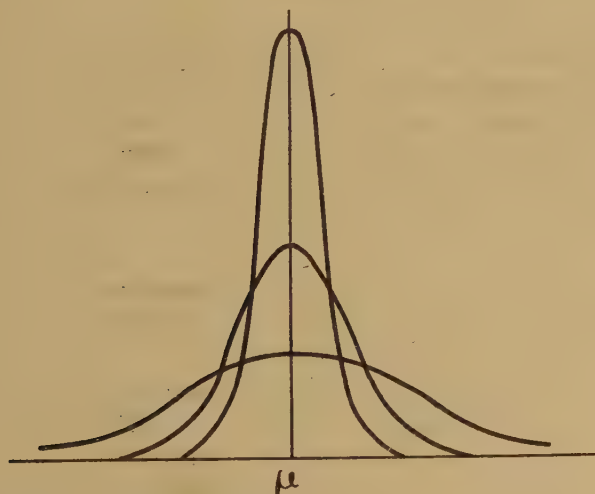
Remarquons que si l'on fait une autre série courte de mesures on ne trouvera pas les mêmes valeurs de la moyenne et de l'écart-type. Ceci sera vrai pour toute série analogue par suite des fluctuations dues à l'expérience. Les moyennes et les écarts-types se distribuent eux-mêmes suivant la loi normale.

C'est ainsi par exemple que les moyennes se distribuent suivant une loi de variance égale à $\frac{\sigma^2}{n}$, σ^2 étant la variance de la population infinie et n

le nombre d'observations de la série, et de moyenne égale à la moyenne de la population infinie.

On voit immédiatement que plus n est grand plus la variance de la moyenne de la série de n expériences est faible. Cela veut dire que la dispersion des moyennes obtenues avec chaque série est de plus en plus réduite, c'est-à-dire que les moyennes expérimentales se rapprochent de plus en plus de la moyenne réelle de l'échantillon infini.

Cette variance $\frac{\sigma^2}{n}$ revêt donc pour l'analyste une valeur particulière puisqu'elle donne l'intervalle $\frac{2\sigma}{\sqrt{n}}$ qui en-deça et au-delà de la moyenne réelle cherchée a 95 chances sur 100 de renfermer la moyenne expérimentale obtenue. Autrement dit cette variance définit la précision avec laquelle cette moyenne est obtenue.



La forme de la courbe de probabilité devient de plus en plus étroite au fur et à mesure que n augmente mettant ainsi en évidence l'augmentation de la précision de la mesure.

Nous venons de parler de 95% de chances. Ceci nous amène à préciser ce point en étudiant ce que l'on appelle l'intervalle de confiance.

Intervalle de confiance.

Il s'agit maintenant de déterminer le nombre de chances que l'on a de se tromper sur l'estimation de la moyenne en adoptant un certain intervalle autour de la moyenne d'une série de n expériences.

Nous cherchons à déterminer la probabilité α pour que l'intervalle

$m - t \sigma_m \text{ --- } m + t \sigma_m$ renferme la valeur cherchée.

σ_m étant l'écart-type de la moyenne de la série.

Nous avons vu que $\sigma_m = \sqrt{\frac{\sigma}{n}}$

De sorte que l'intervalle correspondant s'écrit $\mu' \pm t \alpha \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$. Mais puisque l'écart-type σ d'un nombre infini de mesures n'est pas connu on prend son "estimation". Le calcul nous apprend que si n est suffisamment grand, on peut prendre pour estimation de σ^2 la valeur $\sigma'^2 \frac{n}{n-1}$

D'où l'intervalle $\mu' \pm t \alpha \frac{\sigma'}{\sqrt{n-1}}$

L'indice α dit "seuil de probabilité" est la probabilité, choisie en général faible par l'opérateur, pour que l'intervalle $\pm t \alpha \frac{\sigma'}{\sqrt{n-1}}$ ne contienne pas la valeur μ .

Le plus souvent on parle de la probabilité $1 - \alpha$ pour que l'intervalle contienne cette valeur.

C'est ainsi que l'on peut se fixer une probabilité $1 - \alpha$ de 0,95 (ou 95%), 0,99 (ou 99%) etc.

$t \alpha$ est donné, une fois adoptée la probabilité, par les tables de la loi normale réduite utilisées plus haut.

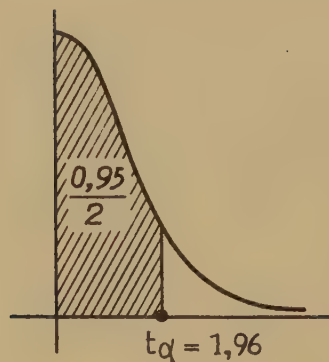
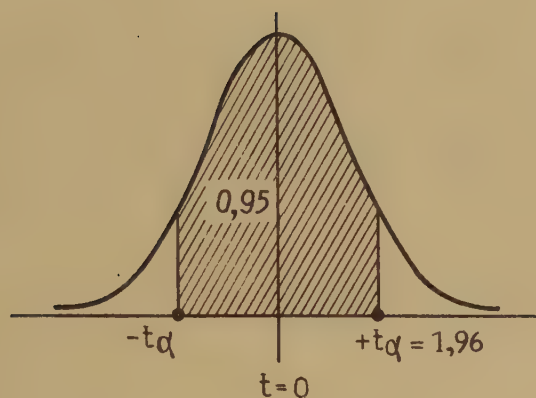
C'est ainsi que pour la probabilité $1 - \alpha = 95\%$, on lit dans les tables,

en face de la probabilité $s = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^t e^{-\frac{t^2}{2}} dt$ la valeur correspondante de t .

On obtient l'intervalle $-t \alpha$, $+t \alpha$, dont la probabilité est $1 - \alpha$,
pour $s = \frac{1 - \alpha}{2}$

Ainsi pour $1 - \alpha = 0,95$ on lit, en face de 0,475, $t = 1,96$.

On divise $1 - \alpha$ par deux parce qu'on ne trouve dans la table que la moitié des valeurs correspondant à la probabilité totale.



L'intervalle de confiance, associé à la probabilité 95% est alors

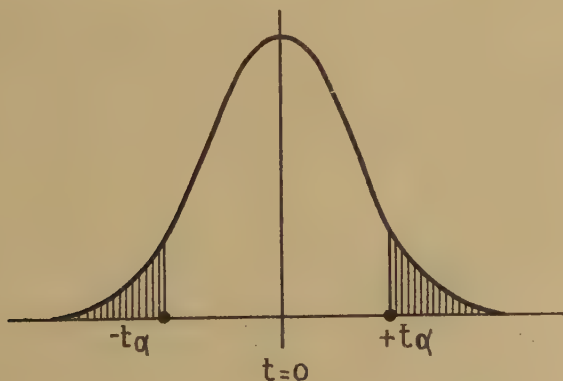
$$\mu' \pm 1,96 \frac{\sigma'}{\sqrt{n-1}} \quad \text{ou,}$$

dans le cas où n est très grand

$$\mu' \pm 1,96 \frac{\sigma'}{\sqrt{n}}$$

Mais en analyse le nombre des mesures est fatalement très limité et la détermination des valeurs de t_α correspondant à la probabilité $1 - \alpha$ ne peut se faire d'après les tables de la loi normale réduite. A la suite de considérations théoriques il a été constitué des tables dites de Student-Fischer donnant les va-

leurs de t pour différentes de $\alpha = 1 - \int_{-t_\alpha}^{+t_\alpha} p(t) dt$



c'est-à-dire pour diverses valeurs de l'aire en hachures représentée sur la courbe ci-contre, en fonction du "degré de liberté" qui n'est autre que le nombre d'essais de la série diminué de une unité.

$$v = n - 1$$

Supposons à titre d'exemple que l'on ait fait 5 analyses. $\nu = 4$, avec $\mu' = 16,457$ et $\sigma' = 0,084$.

Si l'on prend la probabilité 95% soit $\alpha' = 0,05$ on trouve à l'intersection de $s = 1 - \int_{-ts}^{ts} p(t) dt = 0,05$ et de $\nu = 4$ la valeur $t\alpha = 2,776$

d'où l'intervalle de confiance

$$\mu \pm 2,776 \frac{\sigma'}{\sqrt{n-1}}$$

$$16,457 \pm 0,116$$

Il y a 5 chances d'erreur sur 100 pour que la valeur cherchée soit en dehors de cet intervalle. Plus n est grand plus l'intervalle est étroit et par conséquent mieux est connue la valeur réelle cherchée.

COMPARAISON DES PRECISIONS DE DEUX SERIES D'ANALYSES.

Il arrive parfois qu'il soit nécessaire de comparer deux séries d'expériences relatives à la détermination de la même grandeur soit parce qu'elles ont été effectuées par deux opérateurs différents, soit parce que l'on a modifié la technique suivie dans le but de l'améliorer.

Le but recherché est de savoir si les différences de précisions observées, c'est-à-dire les différences de variance ont une signification réelle permettant de dire que l'une des techniques suivie est meilleure que l'autre, ou qu'un opérateur travaille avec plus de précision qu'un autre.

Soient n_1 le nombre d'essais de la première série, μ'_1 , σ'_1 la moyenne et la variance correspondantes, n_2 , μ'_2 , σ'_2 , les mêmes grandeurs de la deuxième série et σ la variance de la population d'un nombre infini de mesures.

La théorie conduit, pour répondre à la question, à étudier le rapport

$$F = \frac{\sigma_1'^2 \frac{n_1}{n_1 - 1}}{\sigma_2'^2 \frac{n_2}{n_2 - 1}}$$

Ce rapport de deux estimations de la variance suit une loi dite de SNEDECOR dont les valeurs sont rassemblées dans des tables dans lesquelles on entre avec les deux "degrés de liberté" $v_1 = n_1 - 1$ et $v_2 = n_2 - 1$

On détermine l'intervalle de probabilité $1 - \alpha$ dans lequel F doit se trouver (au risque α de se tromper). Si F est en dehors de l'intervalle on en conclut que les variances sont inégales.

Les limites sont obtenues de la façon suivante :

Dans la table correspondant à la probabilité choisie, par exemple 98%, on entre avec $v_1 = n_1 - 1$ dans la colonne

et $v_2 = n_2 - 1$ dans la ligne

On trouve un nombre F_1

Puis on entre avec

$v_1 = n_2 - 1$ dans la ligne

et $v_2 = n_1 - 1$ dans la colonne pour avoir F_2 .

L'intervalle est $\frac{1}{F_2} \dots \dots \dots F_1$

Si par exemple on a $n_1 = 5$ et $n_2 = 9$ c'est-à-dire $v_1 = 4$, $v_2 = 8$

On trouve $F_1 = 7,01$

$F_2 = 14,8$

D'où les limites $\frac{1}{14,8} \dots \dots \dots 7,01$

Si le rapport est par exemple égal à 2,31, donc entre les limites obtenues, on peut considérer que les variances des deux séries sont égales, qu'elles comportent donc le même degré de précision.

Pour des valeurs de v petites les tables de SNEDECOR donnent des valeurs importantes par conséquent les limites sont très éloignées les unes des autres de sorte que le résultat n'est pas convaincant pour de petites séries d'expériences.

COMPARAISON DE PLUS DE DEUX SERIES D'ANALYSES.

Pour savoir si plusieurs séries d'analyses peuvent être considérées comme provenant d'une même population normale de moyenne m et de variance σ^2 il faut se servir d'une méthode appelée "analyse de la variance" décrite par FISHER que l'on ne peut exposer de façon sommaire. Nous nous inspirerons largement de l'exposé fait dans un autre but par MOTHES (p.327). Nous adopterons sa notation, nous contentant d'indiquer comment on opère en donnant simplement l'esprit du raisonnement.

Considérons p séries d'analyses de la même substance, chacune des séries comportant $n_1, n_2, \dots, n_p$ analyses.

Chaque analyse est désignée d'une part par le numéro i de la série, et par le numéro j dans chaque série, c'est-à-dire par l'expression x_{ij} .

Il s'agit de savoir si les diverses séries peuvent être considérées comme faisant partie d'une même population d'écart-type σ . Pour cela on calcule deux estimations de la variance commune aux séries et on étudie comme précédemment le rapport des estimations obtenues à l'aide des tables de SNEDECOR.

Désignons par $\bar{x}_i$ la moyenne de la série i ,

$$\bar{x} \dots \text{la moyenne générale, } \bar{x} \dots = \frac{\sum x_i}{p}$$

N le nombre total d'analyses, $N = n_1 + n_2 + \dots + n_p$

Pour obtenir la variance de l'ensemble des analyses il faut calculer la somme des carrés des écarts de chaque résultat x_{ij} par rapport à la moyenne générale $\bar{x} \dots$, étendue à toutes les séries et à chaque résultat de la série

$$\sum_i \sum_j (x_{ij} - \bar{x} \dots)^2.$$

Le calcul montre que cette expression peut s'exprimer en fonction d'une part des écarts de x_{ij} par rapport à la moyenne de chaque série $\bar{x}_i$ et d'autre part en fonction des écarts entre les moyennes de chaque série par rapport à la moyenne générale. On obtient en effet :

$$\sum_i \sum_j (x_{ij} - \bar{x} \dots)^2 = \sum_i \sum_j (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 + \sum_i n_i (\bar{x}_i - \bar{x} \dots)^2$$

Divisant par σ^2 , variance de la population d'analyses d'où sont tirées les diverses séries, on obtient des expressions qui d'après la théorie suivent une loi de probabilité dite du χ^2 et dont chacune possède un degré de liberté propre.

$$1) \frac{\sum_i \sum_j (x_{ij} - x_{..})^2}{\sigma^2} \text{ suit une loi de } \chi^2 \text{ à } N-1 \text{ degrés de liberté,}$$

puisque $x_{..} = \frac{\sum_i \sum_j x_{ij}}{N}$ moyenne de toutes les observations.

$$2) \frac{\sum_i \sum_j (x_{ij} - x_{i.})^2}{\sigma^2} \text{ suit une loi de } \chi^2 \text{ à } N-p \text{ degrés de liberté}$$

puisque'il y a p moyennes $x_{i.}$ donc p relations.

$$3) \frac{\sum_i n_i (x_{i.} - x_{..})^2}{\sigma^2} \text{ suit une loi de } \chi^2 \text{ à } p-1 \text{ degrés de liberté}$$

puisque'il y a p moyennes $x_{i.}$ et qu'il y a la relation $x_{..} = \frac{\sum x_{i.}}{p}$

L'expression 1) qui est égale à la somme des expressions 2) et 3) possède un degré de liberté lui-même égal à la somme des degrés de liberté de 2) et 3).

$$N - 1 = (N-p) + (p - 1)$$

Il est donc possible de calculer l'une des trois expressions connaissant les trois autres et d'obtenir également son degré de liberté.

La théorie conduit à considérer ensuite les variances suivantes :

$$\frac{\sum_i \sum_j (x_{ij} - x_{..})^2}{N - 1} = v_t$$

$$\frac{\sum_i \sum_j (x_{ij} - x_{i.})^2}{N - p} = v_r$$

$$\frac{\sum_i n_i (x_{i.} - x_{..})^2}{p - 1} = v_s$$

V_t est la variance totale par rapport à la moyenne générale $\bar{x}...$,

V_s est la variance entre séries, ou plus généralement variance de régression faisant intervenir l'écart entre la moyenne de chaque série et la moyenne générale.

V_r est désigné habituellement sous le nom de variance résiduelle

V_t , V_r et V_s sont importantes car elles constituent des estimations de la variance inconnue σ^2 de la population générale. Vérifier que les séries sont identiques revient à tester le rapport des deux variances

$F = \frac{V_s}{V_r}$ par le test de SNEDECOR comme précédemment. Si le rapport $\frac{V_s}{V_r}$ tombe dans

l'intervalle correspondant à la probabilité choisie, généralement 95% on peut en conclure que les séries sont identiques.

Le calcul pratique final ressemble donc à celui que nous avons effectué avec deux séries.

Voici comment on conduit le calcul. Dans un premier tableau on rassemble tous les résultats obtenus et on calcule les moyennes de chaque série.

Séries	1	2		p
Résultats	x_{11}	x_{21}		x_{p1}
	x_{12}	x_{22}		x_{p2}
	.	.		.
	.	.		.
	.	.		.
	x_{1n_1}	x_{2n_2}		x_{pn_p}
Moyennes	$\bar{x}_1.$	$\bar{x}_2.$		$\bar{x}_p.$

On groupe ensuite les sommes de carrés, les degrés de liberté et les variances, faisant apparaître que V_t est la somme de V_s et de V_r

Somme des carrés	Degré de liberté	Estimation de la variance
$\sum n_i (x_i - \bar{x}_{..})^2$	$p - 1$	V_s
$\sum_i \sum_j (x_{ij} - \bar{x}_{i.})^2$	$N - p$	V_r
$\sum_i \sum_j (x_{ij} - \bar{x}_{..})^2$	$N - 1$	V_t

La meilleure estimation de la variance de la population totale est donnée par V_r car dans le calcul de V_r interviennent toutes les valeurs x_{ij} des moyennes et ainsi se trouvent éliminées les fluctuations éventuelles de ces moyennes.

ERREURS SYSTEMATIQUES EN ANALYSE

Le travail de l'analyste consiste, ayant effectué une prise d'essai x , à réaliser une mesure correspondante y relative à la composition de l'échantillon étudié.

On prend par exemple un poids donné x d'une poudre renfermant du pyramidon et l'on aboutit à une certaine quantité y de pyramidon.

Lorsque la méthode suivie est convenable il doit théoriquement y avoir proportionnalité entre y et x . Si la prise d'essai est double ou triple, le résultat doit être double ou triple.

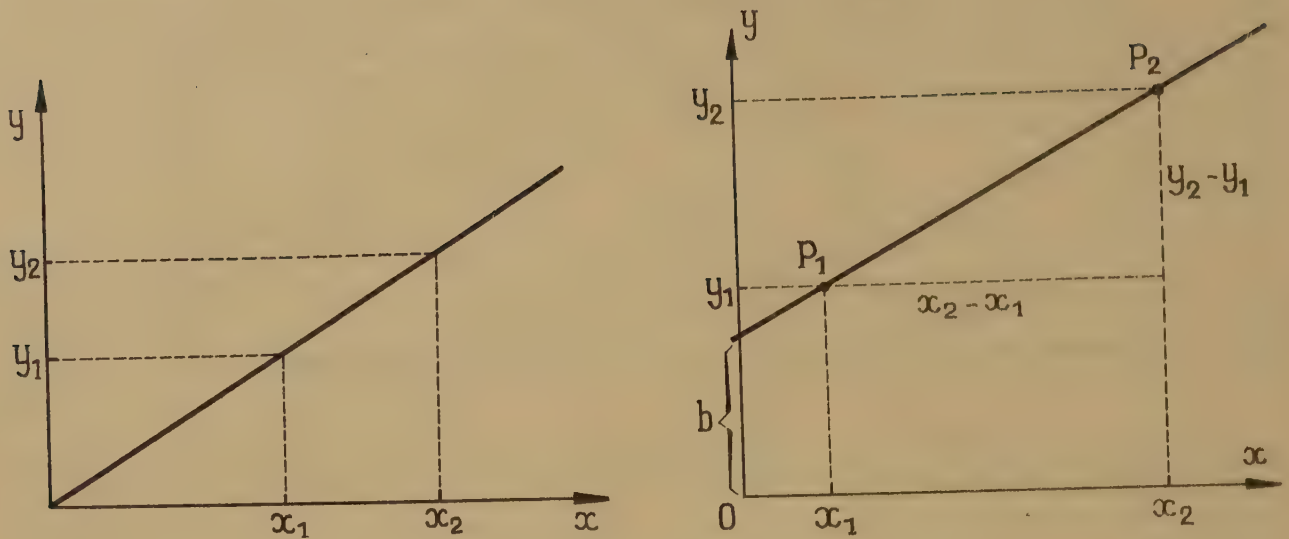
Pour une série d'essais on a donc

$$\frac{y_1}{x_1} = \frac{y_2}{x_2} = \frac{y_3}{x_3} = \text{Cte} \quad \text{c'est-à-dire} \quad y = a x$$

Si l'on porte sur un graphique les résultats en portant les prises d'essais x en abscisse et les résultats y en ordonnées, on a théoriquement une droite passant par l'origine.

Le coefficient angulaire a représente pour le chimiste la proportion de y dans la prise d'essai x , c'est-à-dire pour l'exemple cité plus haut la quantité de pyramidon par gramme de poudre.

Il arrive fréquemment que la méthode suivie soit entachée d'une erreur systématique constante b positive ou négative. Dans ce cas $y = a x + b$



Les résultats théoriques se placent alors sur une droite de coefficient angulaire a et d'ordonnée à l'origine b .

S'il y a une telle erreur systématique il est cependant possible d'avoir la valeur cherchée a car pour deux prises différentes x_1 et x_2 on a

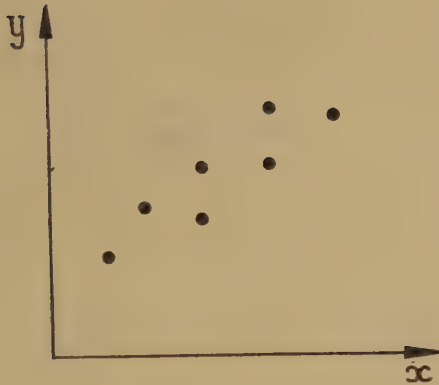
$$y_1 = a x_1 + b$$

$$y_2 = a x_2 + b$$

d'où
$$a = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$$

En faisant ainsi la différence des résultats on élimine cette erreur. Pour que le coefficient angulaire a soit déterminé avec le plus de précision possible il est nécessaire de prendre des prises d'essais aussi différentes que possible pour que les points P_1 et P_2 soient le plus éloigné possible.

Nous avons admis jusqu'ici que le résultat analytique n'était entaché d'aucune erreur fortuite. En réalité, pour toute prise d'essai de valeur x_1 , les résultats y_1 se dispersent sur un graphique. L'ensemble des points a un aspect rectiligne. Il s'agit de déterminer la droite qui correspond le mieux à l'ensemble des résultats. En termes statistiques on cherche à "ajuster" une droite aux



résultats obtenus. Cet ajustement se fait en utilisant la propriété des moindres carrés.

Rappelons cette propriété fondamentale.

Soit y_1 l'un des résultats d'une série de mesures $y_1, y_2, \dots, y_n$. Prenons l'écart de y par rapport à une valeur h que l'on s'est fixée arbitrairement. La somme

des carrés des écarts est minimum lorsque h est égal à la moyenne arithmétique $\bar{y}$ des n valeurs prises par y .

$$\text{En effet} \quad \sum (y_i - h)^2 = \sum y_i^2 - 2h \sum y_i + nh^2$$

Cette expression peut s'écrire, puisque $\bar{y} = \frac{\sum y_i}{n}$

$$\sum y_i^2 - 2n\bar{y} \cdot h + nh^2 \quad \text{Ce trinôme en } h \text{ est minimum quand}$$

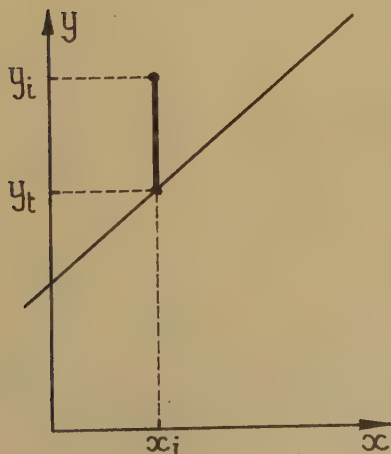
$$2n\bar{y} = 2nh,$$

c'est-à-dire quand $h = \bar{y}$.

Revenons à la droite à ajuster. Appelons y_t la valeur théorique de y donnée par la droite supposée représenter les résultats $y_t = ax_1 + b$.

L'écart entre y_t et y_1 observé a pour valeur $y_1 - y_t$ c'est-à-dire

$$y_1 - ax_1 - b$$



a et b seront choisis de telle sorte que la somme des carrés des écarts soit minimum.

$$\sum (y_1 - ax_1 - b)^2 \text{ min.}$$

Cette expression est minimum lorsque les deux dérivées partielles par rapport à a et b considérées comme variables seront nulles.

$$\frac{\partial}{\partial a} \sum (y_i - a x_i - b)^2 = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial b} \sum (y_i - a x_i - b)^2 = 0$$

Ce qui donne

$$\sum [-2 x_i (y_i - a x_i - b)] = 0$$

c'est-à-dire

$$\sum x_i (y_i - a x_i - b) = 0$$

$$\text{et } -2 \sum (y_i - a x_i - b) = 0 \text{ c'est-à-dire } \sum (y_i - a x_i - b) = 0$$

La première condition s'écrit

$$\sum x_i y_i - a \sum x_i^2 - b \sum x_i = 0 \text{ c'est-à-dire}$$

$$(1) \quad \sum x_i y_i - a \sum (x_i)^2 - n b \bar{x} = 0$$

La deuxième conduit à

$$\sum y_i - a \sum x_i - n b = 0 \text{ ou}$$

$$n \bar{y} - a n \bar{x} - n b = 0 \text{ c'est-à-dire}$$

$$(2) \quad \bar{y} - a \bar{x} - b = 0 \text{ ou } \bar{y} = a \bar{x} + b$$

Des équations 1) et 2) on tire a et b

$$a = \frac{\sum x_i y_i - n \bar{x} \bar{y}}{\sum x_i^2 - n \bar{x}^2} = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

$$b = \bar{y} - a \bar{x}$$

La relation (2) montre que la droite cherchée passe par le point figuratif qui représente les moyennes $\bar{x}$ et $\bar{y}$.

La droite obtenue est une "droite de régression aux moindres carrés" appelée parfois simplement "droite de régression" bien que ce terme corresponde à une idée plus générale.

Si la droite passe par l'origine, $b = 0$, la somme des carrés des écarts devient $\sum (y_i - a x_i)^2$ dont le minimum est atteint quand

$$\frac{d \sum (y_i - a x_i)^2}{da} = 0 \quad \text{ce qui donne}$$

$$a = \frac{\sum x_i y_i}{\sum x_i^2}$$

En somme la droite de régression joue par rapport à la différence des carrés des écarts le même rôle que la moyenne.

Nous avons vu que lorsque l'on passe d'une série de mesures à une autre série, les moyennes obtenues se dispersent suivant une loi normale de variance connue, de même si l'on effectue d'autres séries de mesures, on obtient d'autres droites dont les coefficients angulaires et les ordonnées à l'origine se dispersent suivant une loi de probabilité.

Pour calculer les variances de a et b nous avons besoin de la variance s^2 de y_i calculée à partir de l'écart par rapport à la valeur y_t donnée par la droite, c'est-à-dire par rapport à $y_t = a x_i + b$

Calculons la somme des carrés des écarts.

$$\sum (y_t - y_i)^2 = \sum (a x_i + b - y_i)^2$$

En remplaçant b par sa valeur

$$b = \bar{y} - a \bar{x},$$

a par l'expression trouvée précédemment,

$$\sum (x_i - \bar{x})^2 \text{ par } \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n} \quad \text{et}$$

$$\sum (y_i - \bar{y})^2 \text{ par } \sum y_i^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{n}, \text{ on trouve}$$

$$\sum (y_i - \bar{y})^2 = \sum y_i^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{n} - \frac{\left(\sum x_i y_i - \frac{\sum x_i \sum y_i}{n} \right)^2}{\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n}}$$

Le degré de liberté est $n-2$ puisque les deux relations qui donnent a et b interviennent dans le calcul de $y_i - \bar{y}$. Par suite la variance s^2 de y_i par rapport à la droite est égale à l'expression précédente divisée par $n-2$.

$$(n-2) s^2 = \sum y_i^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{n} - \frac{(\sum x_i y_i - \frac{\sum x_i \sum y_i}{n})^2}{\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n}}$$

Pour calculer la variance de a rappelons que nous avons supposé que les valeurs x_i (prises d'essais) sont connues exactement donc constantes.

Nous avons vu que

$$a = \frac{n \left(\sum x_i y_i - \frac{\sum x_i \sum y_i}{n} \right)}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

En groupant tous les termes constants on a

$$\text{Variance de } a = s_a^2 = \left[\frac{n}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \right] \cdot \text{Variance de}$$

$$\left[\sum x_i y_i - \frac{\sum x_i \sum y_i}{n} \right]$$

$$\text{Variance de } \left[\sum x_i y_i - \frac{\sum x_i \sum y_i}{n} \right] = \text{variance de}$$

$$\left[\sum x_i y_i - \bar{x} \sum y_i \right] = \text{variance de } \sum (x_i - \bar{x}) y_i$$

En appliquant la relation des variables indépendantes liées par une relation linéaire on a* :

Variance de $\sum (x_i - \bar{x}) y_i = \sum (x_i - \bar{x})^2 s^2$ puisque $x_i - \bar{x}$ est constant

$$\text{par conséquent } s_a^2 = s^2 \frac{\left[\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n} \right]}{\left[\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n} \right]^2}$$

$$s_a^2 = \frac{s^2}{\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n}} = \frac{s^2}{\sum x_i^2 - n(\bar{x})^2}$$

La variance de b se calcule à partir de la relation

$$b = \bar{y} - a \bar{x}, \text{ on a } *$$

variance de $b = \text{variance } \bar{y} + (\bar{x})^2 \cdot \text{variance de } a$

$$s_b^2 = \frac{s^2}{n} + (\bar{x})^2 \frac{s^2}{\sum x_i^2 - n(\bar{x})^2}$$

$\frac{s^2}{n}$ étant la variance de la moyenne $\bar{y}$. D'où

$$s_b^2 = s^2 \frac{\sum x_i^2}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

En résumé on a les relations, en écrivant pour simplifier x et y au lieu de x_i et y_i .

* Si des variables indépendantes $X, Y, Z, \dots$ sont liées par la relation $S = aX + bY + cZ + \dots$ on a $\sigma_s^2 = a^2 \sigma_x^2 + b^2 \sigma_y^2 + c^2 \sigma_z^2 + \dots$

$$\begin{aligned}
 a &= \frac{n \sum xy - \sum x \cdot \sum y}{n \sum x^2 - (\sum x)^2} \\
 b &= \bar{y} - a\bar{x} \\
 \text{variance } s^2 \text{ de } y : (n-2) s^2 &= \sum y^2 - \frac{(\sum y)^2}{n} - \frac{(\sum xy - \sum x \sum y)^2}{n \sum x^2 - (\sum x)^2} \\
 \text{variance de } a : s_a^2 &= \frac{s^2}{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}} \\
 \text{variance de } b : s_b^2 &= s^2 \frac{\sum x}{n \sum x^2 - (\sum x)^2}
 \end{aligned}$$

L'analyste ayant, à la suite d'une série d'expériences, obtenu une certaine valeur, faible, pour b , se demande si cette valeur n'a pas été obtenue par hasard et si en réalité b n'est pas réellement nul, ce qui entraînerait l'absence d'erreur systématique.

Pour répondre à cette question on effectue le raisonnement suivant.

Il a été démontré que a et b suivent une loi de distribution de probabilité qui n'est autre que la loi de Student-Fischer en t dont nous avons parlé plus haut et dont on possède des tables donnant des valeurs de t en fonction de la probabilité choisie et du degré de liberté.

Supposer que b est nul réellement revient à admettre que la moyenne de b est nulle. L'écart entre b et cette moyenne en prenant l'écart-type s_b comme unité s'écrit :

$$t = \frac{b - 0}{s_b} = \frac{b}{s_b}$$

Dans la table en t de Student-Fischer on trouve, pour une probabilité de 95% ($\alpha = 0,05$) et par exemple pour 6 degrés de liberté, $t = 2,447$. Cela veut dire qu'il y a 5 chances sur 100 d'avoir $t > 2,447$. Si on néglige ce seuil de probabilité 0,05, 2,447 est la limite supérieure de t . L'hypothèse $b = 0$ est à rejeter si la valeur calculée $t = \frac{b}{s_b}$ est supérieure à 2,447.

ANALYSE DE LA DROITE DE REGRESSION

Il est possible, ayant ajusté une droite aux résultats obtenus, de chercher par un autre procédé si la droite obtenue est valable.

L'analyse de la variance dont nous avons exposé plus haut le principe à propos de l'étude de la précision permet de répondre à la question.

Soit y_i l'observation correspondant à x_i , y_t la valeur donnée par la droite et $\bar{y}$ la moyenne des observations y_i .

On peut écrire

$$y_i - \bar{y} = (y_i - y_t) + (y_t - \bar{y})$$

En élevant cette différence au carré et faisant la somme de tous les termes en i on obtient

$$\sum (y_i - \bar{y})^2 = \sum (y_i - y_t)^2 + \sum (y_t - \bar{y})^2 + 2 \sum (y_i - y_t) (y_t - \bar{y})$$

Or l'expression $2 \sum$ est nulle, en effet on a

$$y_t = a x_i + b \text{ et } \bar{y} = a \bar{x} + b \text{ d'où l'on tire}$$

$$y_t - \bar{y} = a(x_i - \bar{x})$$

D'autre part dans l'autre facteur, on remplace y_t par la valeur

$$y_t = a x_i + b = a(x_i - \bar{x}) + \bar{y} \text{ d'où}$$

$$2 a \sum [y_i - \bar{y} - a(x_i - \bar{x})] [x_i - \bar{x}], \text{ } a \text{ étant différent de zéro on ne s'occupe que de la somme } \sum$$

$$\sum (y_i - \bar{y}) (x_i - \bar{x}) - a \sum (x_i - \bar{x})^2$$

$$\text{Le premier terme développé est égal à } \sum x_i y_i - \frac{\sum x_i y_i}{n}$$

Le deuxième terme, en remplaçant a par sa valeur (p. ..) et notant que

$$\sum (x_i - \bar{x})^2 = \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n}, \text{ prend la même valeur ce qui montre que le}$$

double produit est nul.

Il en résulte que $\sum (y_i - \bar{y})^2$ qui correspond au numérateur de la variance de y est égal à une somme de deux carrés comme nous l'avons vu à propos de l'étude de la précision.

$$\sum (y_i - \bar{y})^2 = \sum (y_i - y_t)^2 + \sum (y_t - \bar{y})^2$$

Chacune des sommes de carrés divisée par le degré de liberté correspondant constitue une estimation de la variance σ^2 de l'ensemble de la population de résultats y_i .

Le degré de liberté de $\sum (y_i - \bar{y})^2$ est $N-1$ comme nous l'avons vu tout au début de cet exposé puisqu'il existe la relation $\bar{y} = \frac{\sum y_i}{N}$.

$\sum (y_i - y_t)^2$ a $N-2$ degrés de liberté puisque pour avoir y_t , c'est-à-dire la droite, il a fallu deux relations en y .

$\sum (y_t - \bar{y})^2$ a un degré de liberté, car une fois la moyenne $\bar{y}$ obtenue il suffit d'une seule valeur y_t pour définir la droite puisqu'elle passe par le point $(\bar{y}, \bar{x})$.

L'analyse de la variance a donc l'aspect suivant

Somme des carrés	Degrés de liberté	Estimation de la variance	Variance
$\sum (y_t - \bar{y})^2$	1	$V_e = \sum (y_t - \bar{y})^2$	Variance de régression
$\sum (y_i - y_t)^2$	$N - 2$	$V_r = \frac{\sum (y_i - y_t)^2}{N - 2}$	Variance résiduelle.
$\sum (y_i - \bar{y})^2$	$N - 1$	$V_t = \frac{\sum (y_i - \bar{y})^2}{N - 1}$	Variance totale

Vérifier que la droite est significative revient à appliquer le test de SNEDECOR $F = \frac{V_e}{V_r}$ déjà exposé précédemment avec les variances 1 et N-2,

c'est-à-dire que V_e n'est pas statistiquement différent de V_r .

Pratiquement dans le tableau précédent on remplace

$$y_t \text{ par sa valeur } y_t = a x_i + b$$

$$\bar{y} \text{ par } \bar{y} = a \bar{x} + b$$

$$\text{On a alors } \sum (y_t - \bar{y})^2 = a^2 \sum (x_i - \bar{x})^2$$

On calcule la somme des carrés relative à la régression ainsi que celle de la variance totale, on en déduit par différence la somme des carrés de la variance résiduelle.

Somme des carrés	Degrés de liberté	Estimation de la variance
$a^2 \sum (x_i - \bar{x})^2$	1	$V_e = a^2 \sum (x_i - \bar{x})^2$
$\sum (y_1 - y_t)^2 = \sum (y_1 - \bar{y})^2$	N-1	$V_r = \frac{\sum (y_1 - \bar{y})^2 - a^2 \sum (x_i - \bar{x})^2}{N - 2}$
$\sum (y_1 - \bar{y})^2$	N-1	$V_t = \frac{\sum (y_1 - \bar{y})^2}{N - 1}$

On peut également résoudre le problème de savoir si la droite passe par l'origine ou non lorsque l'on a obtenu une valeur de b paraissant petite.

Nous prendrons l'exemple donné par YODEN provenant du mémoire de HAZEL et EGLOF (5). Il s'agissait d'étudier une méthode de dosage de calcium en présence de magnésium.

Des quantités x_i connues de calcium ont été additionnées de magnésium et des valeurs y_i de calcium ont été obtenues.

Ca mis (x_i)	Ca trouvé (y_i)
4	3,7
8	7,8
12,5	12,1
16	15,5
20	19,8
25	24,5
31	31,1
36	35,5
40	39,4
40	39,5

Nous avons vu plus haut comment s'exprime la somme des carrés des écarts des valeurs trouvées y_i par rapport à la valeur théorique donnée par la droite $y_t = a x_i + b$ pour la même valeur de x_i .

$$\sum (y_t - y_i)^2 = \sum y_i^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{n} - \frac{\left(\sum x_i y_i - \frac{\sum x_i \sum y_i}{n} \right)^2}{\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n}} = S$$

On peut calculer de même la somme des carrés des écarts par rapport à une droite passant par l'origine. $y = a x$

Dans ce cas $y_1 = a x_1$

$y_2 = a x_2$

$\vdots$

$$\sum y_i = a \sum x_i$$

Nous avons vu plus haut que $a = \frac{\sum x_i y_i}{\sum x_i^2}$ de sorte que

$$a = \frac{\sum y_i}{\sum x_i} = \frac{\sum x_i y_i}{\sum x_i^2} = \frac{\sum x_i \sum x_i y_i}{(\sum x_i)^2} = \frac{\sum x_i y_i - \frac{\sum x_i \sum y_i}{n}}{\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n}}$$

En remplaçant dans la formule précédente de S

$$\sum y_i \text{ par } a \sum x_i \text{ et}$$

$$\sum x_i y_i - \frac{\sum x_i \sum y_i}{n} \text{ par } a \left[\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n} \right]$$

la somme prend la valeur

$$S' = \sum y_i^2 - \frac{(\sum x_i y_i)^2}{\sum x_i^2} \text{ si la droite passe par l'origine.}$$

S' étant supérieure ou égale à S on peut considérer la différence $S' - S$

La variance correspondant à la droite passant par l'origine est $\frac{S'}{n-1}$. Le

degré de liberté est égal au nombre n d'observations diminué de 1 puisqu'une valeur suffit pour déterminer la droite.

L'introduction d'un deuxième terme, b , dans l'équation de la droite, si elle améliore l'ajustement donne une variance plus petite $\frac{S}{n-2}$ avec $n-2$ degrés de liberté puisque pour définir cette droite il faut 2 relations.

La différence $S' - S$ possède 1 degré de liberté, la variance correspondante est donc $S' - S$. Si cette variance, qui correspond à la diminution due à l'introduction du terme b , est beaucoup plus grande que la variance $\frac{S}{n-2}$ on peut douter que la droite passe par l'origine.

Autrement dit si le rapport $F = \frac{S' - S}{\frac{S}{n-2}}$ est en dehors des limites, avec 1

et $n-2$ degrés de liberté, données par la loi de SNEDECOR on peut rejeter l'hypothèse que la droite passe par l'origine.

Dans l'exemple indiqué les auteurs ont trouvé les résultats suivants :

$$\sum x_i = 232,5$$

$$\sum x_i y_i = 229$$

$$\sum x_i^2 = 6974,25$$

$$\sum y_i^2 = 6796,66$$

$$(\sum x_i)^2 = 54056,25$$

$$\sum x_i \sum y_i = 53242,50$$

$$\text{D'où } S' = 0,4589$$

$$S = 0,3419$$

$$S' - S = 0,1170 \text{ avec 1 degré de liberté}$$

$$\frac{S}{8} = 0,0427 \text{ avec 8 degrés de liberté.}$$

$$F = \frac{0,1170}{0,0427} = 2,74$$

Avec le seuil de probabilité 90% on entre dans la table de probabilité $1 - 0,90 = 0,10$.

On lit $F_1 = 5,32$ à l'intersection de la colonne $v_1 = 1$ et de la ligne $v_2 = 8$.

On lit $F_2 = 239$ à l'intersection de la colonne $v_2 = 8$ et de la ligne $v_1 = 1$.

Les limites sont $\frac{1}{239}$ négligeable et 5,32. La valeur trouvée 2,74 se trou-

vant entre ces limites il n'y a aucune raison de rejeter l'hypothèse que la droite passe par l'origine.

2^{ème} PARTIE

EXEMPLES D'UTILISATION DU CALCUL STATISTIQUE EN CHIMIE ANALYTIQUE

Nous allons donner quelques exemples récents de la littérature qui nous ont paru intéressants afin d'illustrer les règles auxquelles nous sommes arrivés dans le chapitre précédent.

ETUDE DE L'EXACTITUDE ET DE LA PRECISION DU DOSAGE D'ACIDES GRAS DANS UN MELANGE COMPLEXE.

F.J. Linning, J. Mandel et J.M. Peterson (6) ont étudié les différents types d'erreur susceptibles de se produire au cours d'un travail analytique. Nous allons exposer leur travail en y.

Le problème consiste à étudier l'exactitude et la précision d'une méthode de dosage des acides gras en solution dans du caoutchouc synthétique GR-S.

Ces acides gras proviennent du savon utilisé comme émulsifiant et comme ils ont une action sur la vulcanisation, leur dosage s'impose dans la gomme coagulée.

Le dosage des acides gras dans ce milieu a ceci de particulier qu'il s'agit de titrer 3 à 6 % d'acides gras en présence de quantité de savon pouvant atteindre 0,75 % ce qui produit un effet tampon.

D'autre part l'indicateur doit être utilisé en présence de diverses substances colorées employées pour stabiliser le caoutchouc.

Exactitude. Des échantillons sont préparés à partir du caoutchouc pur avec des stabilisateurs différents et des quantités croissantes d'acides gras suivant le plan ci-après.

Stabilisateur	Séries d'expériences	Savon présent en g.	Quantité d'acides gras ajoutée en g.				
			0,02	0,05	0,15	0,25	0,50
			Nombre de déterminations				
A	1	0,0054	..	2	..	2	2
	2	0,0270	2	2	2	2	2
	3	0,0540	..	2	..	2	2
B	4	0,0250	2	2	2	2	2
C	5	0,0270	2	2	2	2	2

Le solvant entraînant une certaine quantité de réactif pour effectuer le virage de l'indicateur, des "blancs" ont été réalisés.

Les dosages des acides sont effectués avec de la soude N/10 alcoolique en présence de rouge de m crésol.

On suppose que les erreurs sur les pesées, les mesures de parties aliquotes sont négligeables. Tous les essais ont été effectués le même jour pour éliminer une variation journalière éventuelle. Par contre les opérations de pesée, de chauffage, etc.. ont été faites au hasard pour éliminer une variation systématique pendant la journée de l'opération, due par exemple à la fatigue de l'opérateur.

Les auteurs font ensuite une comparaison entre le processus habituellement suivi et les méthodes statistiques.

Les résultats du stabilisateur A en présence de 27 mg de savon, sont donnés ci-dessous.

Séries 2. Savon présent 27 mg.				
Titration	Acide gras, mg.		Rapport	Trouvé-blanc
	Mis	Trouvé		
1	19,2	26,1	1,358	0,998
2	22,2	28,2	1,269	0,957
3	51,5	56,3	1,094	0,960
4	52,4	57,8	1,103	0,971
5	149,6	157,1	1,050	1,004
6	150,4	...	...	...
7	249,1	257,1	1,032	1,004
8	245,2	250,4	1,021	0,993
9	480,0	482,5	1,005	0,991
10	498,5	507,0	1,017	1,003

Avec le stabilisateur C on a :

Séries 5. Savon présent 27 mg.				
Titration	Acide gras, mg.		Rapport	Trouvé
	Mis	Trouvé		Mis
1	20,0	28,0	1,398	1,064
2	20,0	24,5	1,224	0,890
3	50,0	58,5	1,170	1,036
4	50,0	57,8	1,156	1,022
5	150,0	157,8	1,052	1,008
6	153,7	163,2	1,062	1,018
7	250,0	257,8	1,031	1,005
8	250,0	259,3	1,037	1,010
9	500,0	512,4	1,025	1,012
10	500,0	509,2	1,018	1,006

On voit de suite apparaître un excès entre le résultat trouvé et la quantité mise. Cela indique une erreur systématique.

Dans la dernière colonne on voit que si l'on corrige la valeur trouvée de l'essai à blanc le rapport dans le cas de A se rapproche de l'unité, alors que pour B, 9 résultats sur 10 sont plus grands que l'unité. Il existe une erreur résiduelle dans ce cas qui est une erreur relative. Si le rapport $\frac{\text{trouvé-blanc}}{\text{mis}}$ est égal à 1,1, tous les résultats sont entachés d'une erreur relative par excès de 10 %.

Mais cette méthode ancienne ne permet pas d'aller plus loin, en particulier on ne peut rien tirer du fait que le rapport corrigé du blanc dans le cas du stabilisateur C augmente quand la quantité d'acide gras diminue.

L'analyse de la droite de régression permet d'aller plus loin. Les auteurs poursuivent en considérant non plus les poids d'acides gras mais les volumes de réactifs utilisés ce qui revient au même. Ils étudient le rapport

$$\frac{Y - \text{blanc}}{X} = m$$

dans lequel Y est le nombre de centimètres cubes de réactif employés, blanc est le nombre de centimètres cubes de l'essai à blanc, X le nombre de grammes de produit titré.

Y se représente par une ligne droite en fonction de X. La pente m est le volume de réactif par gramme de produit.

La valeur de Y expérimentale correspond à la valeur obtenue par un calcul stœchiométrique à partir du poids de produit et du titre du réactif.

Le blanc est comparable à l'ordonnée à l'origine b , c'est le volume de réactif utilisé pour une quantité $X = 0$.

Les résultats donnés par les auteurs relativement à X et Y sont les suivants pour le stabilisateur C .

$x \text{ g./250 cm}^3$	$y \text{ cm}^3/100 \text{ cm}^3$ (partie aliquote de 250)
0,0200	0,387
0,0200	0,339
0,0500	0,810
0,0500	0,800
0,1500	2,185
0,1537	2,260
0,2500	3,570
0,2500	3,590
0,5000	7,095
0,5000	7,050

Nous reportant à la page 24 il est possible de calculer le coefficient angulaire m c'est-à-dire a et l'ordonnée à l'origine b à l'aide des formules obtenues.

On a :

$$\Sigma x = 1,9437$$

$$\Sigma y = 28,086$$

$$\Sigma x^2 = 0,67692369$$

$$\Sigma xy = 9,632632$$

$$n = 10$$

On obtient en remplaçant les expressions précédentes par leurs valeurs numériques $m = 13,95246859$.

L'ordonnée à l'origine a pour valeur :

$$b = 0,096658681$$

Le coefficient angulaire est en réalité égal à la valeur précédente multiplié par 2,5 pour ramener les valeurs de y à 250 cm³ soit $m = 34,88$.

b peut être conservé pour 100 cm³ puisque le blanc est réalisé dans les mêmes conditions.

On dresse ensuite le tableau faisant apparaître les écarts entre les y observés et les y_t donnés par la droite ajustée.

x	y	$y_t = mx + b$	$d = y - y_t$
0,0200	0,387	0,3757	+0,0113
0,0200	0,339	0,3757	+0,0367
0,0500	0,810	0,7943	+0,0157
0,0500	0,800	0,7943	+0,0057
0,1500	2,185	2,1895	-0,0045
0,1537	2,260	2,2412	+0,0188
0,2500	3,570	3,5848	-0,0148
0,2500	3,590	3,5848	+0,0052
0,5000	7,095	7,0729	+0,0221
0,5000	7,050	7,0729	-0,0229

La variance correspondant aux écarts $y - y_t$ se calcule avec $n - 2$ degrés de liberté (P. 26) c'est-à-dire 8 et l'on a :

$$s = 0,020$$

Les variances de m et de b se calculent ensuite avec les relations de la page 27 et on obtient pour les écarts-types.

$$s_m = 1,83 \text{ s en cm}^3 \text{ d'alcali par g. d'acide gras}$$

$$s_b = 0,475 \text{ s en cm}^3 \text{ d'alcali.}$$

Des essais préliminaires montrent que pour un grand nombre d'essais s est de l'ordre de 0,03. On peut adopter cette valeur comme estimation du σ théorique. De plus l'expérience indique qu'il faut environ 35 cm³ de réactif par gramme de produit.

Il en résulte que la précision relative du coefficient angulaire est $\frac{s_m}{35}$ c'est-à-dire $\frac{1,83 \cdot 0,03}{35}$ soit environ 1/500.

La gomme renfermant environ 5 % d'acides gras la précision relative de la pente m est de l'ordre de 0,01 % d'acides gras.

L'écart entre b et le blanc a pour variance $\sigma^2_{(b-\text{blanc})}$ d'après les propriétés d'addition des variances :

$$\sigma^2_{(b-\text{blanc})} = \sigma^2_b + \sigma^2_{\text{blanc}}$$

on a :

$$\sigma^2_b \approx (0,475 s)^2 = 0,266 s^2$$

D'autre part la variance de la moyenne des blancs σ^2_{blanc} dépend de la variance σ^2 des blancs totaux d'après la relation

$$\sigma^2_{\text{moyenne}} = \frac{\sigma^2}{n}$$

n nombre de blancs de chaque série, c'est-à-dire :

$$\sigma^2_{\text{blanc}} = \frac{\sigma^2}{n}$$

Il est souhaitable que σ^2_b et σ^2_{blanc} soient du même ordre de grandeur c'est-à-dire que $\frac{\sigma^2}{n}$ soit voisin de 0,226 σ^2 cela a lieu approximativement pour $n = 4$.

On a alors

$$\sigma_{b-\text{blanc}} = \sqrt{0,226 \sigma^2 + 0,25 \sigma^2} = 0,69$$

pour des séries de 4 blancs.

La différence $b-\text{blanc}$ est l'erreur qui subsiste après correction à l'aide des essais à blanc, c'est une correction à apporter à l'essai à blanc qui est lui-même une correction à apporter aux mesures.

Bien entendu cette correction du deuxième ordre n'est à considérer que si son ordre de grandeur n'est pas négligeable.

La précision de cette correction de deuxième ordre est égale à 0,69

Les auteurs étudient ensuite l'influence de la quantité de savon présente sur le dosage.

Les tableaux suivants résument les résultats, dans le premier sont portées les valeurs de $m \pm s_m$ et de $b \pm s_b$.

	Savon présent en g.	Coefficient angulaire m en cm^3/g .		
		Stabilisateur		
		A	B	C
Référence	0	34,61	34,61	34,61
Coefficient m	0,0054	$34,71 \pm 0,15$	...	...
obtenu	0,0250	...	$35,4 \pm 0,22$	...
par calcul	0,0270	$34,60 \pm 0,10$	...	$34,88 \pm 0,095$
de régression.	0,0540	$34,50 \pm 0,12$	...	...

	Savon présent en g.	Ordonnée à l'origine b en cm^3		
		Stabilisateur		
		A	B	C
Blanc de la solution de gomme	0	$0,096 \pm 0,007$	$0,082 \pm 0,002$	$0,092 \pm 0,010$
Blanc solvant	0	$0,086 \pm 0,002$	$0,070 \pm 0,001$	$0,102 \pm 0,002$
	0,0054	$0,078 \pm 0,021$	...	...
	0,0250	...	$0,070 \pm 0,023$	...
	0,0270	$0,086 \pm 0,011$	...	$0,097 \pm 0,010$
	0,0540	$0,088 \pm 0,016$	...	...

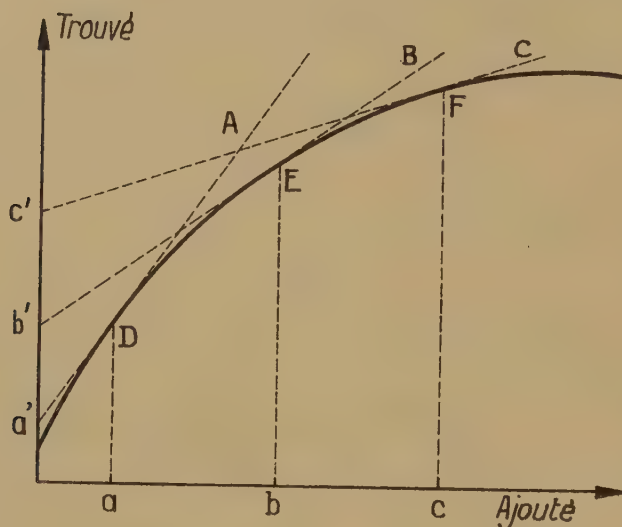
La ligne référence représente les valeurs calculées à partir de la normalité de la solution et du poids équivalent d'acides.

Pour la deuxième série à 0,027 de savon la pente m est en excellent agrément avec celle du calcul de référence. En considérant l'erreur standard $\pm 0,10$ il n'y a pas d'erreur du type erreur relative. De même il y a excellente correspondance entre la valeur de l'ordonnée à l'origine trouvée et celle du blanc du solvant.

L'examen du tableau montre que le stabilisateur B donne une valeur élevée et une précision médiocre, ceci est dû à une mauvaise reproductibilité des dosages en présence de B.

La présence du savon a une influence marquée.

La pente décroît et l'ordonnée à l'origine b croît lorsque la quantité de savon augmente. Cette observation conduit à conclure que la représentation



graphique de la quantité d'acides gras trouvée en fonction de la quantité d'acides mise en oeuvre n'est pas une droite. En effet au fur et à mesure que l'on titre une grande quantité d'acides gras le dosage des dernières portions se fait en présence de quantités croissantes de savon. On se trouve dans les conditions expérimentales précédentes d'un milieu riche en savon qui amène une diminution de la pente. On obtient donc finalement une courbe dont les tangentes, au fur et à mesure que l'on prend des quantités croissantes d'acides gras, ont des pentes de plus en plus petites et des or-

données à l'origine croissantes.

La cause de cette action du savon réside dans un effet tampon du mélange acides gras - sels d'acides gras.

PRECISION D'ANALYSES D'ENGRAIS ET D'ALIMENTS POUR ANIMAUX.

Le travail que nous allons décrire brièvement a été effectué à l'aide de documents établis sous les auspices de Association of official agricultural chemists par S.R. Miles et F.W. Quackenbush (7) afin de fixer des règles permettant d'apprécier la précision des résultats chimiques.

Il nous a paru intéressant de citer ce mémoire car il fait appel d'une part et essentiellement aux méthodes statistiques et d'autre part à des observations empiriques non reliées mathématiquement aux données statistiques.

Lors d'analyses d'engrais ou d'aliments plusieurs sources de variations apparaissent.

Un inspecteur prélève des échantillons dans plusieurs sacs, il les mélange, les broye. Une partie de l'ensemble est prise à nouveau (prise réduite) comme échantillon de laboratoire et enfin un chimiste en détermine la composition.

Les variations ont lieu :

- 1°) de sac à sac, des sacs différents ayant des pourcentages différents;
- 2°) lors de la réduction du mélange moyen à l'échantillon analysé au laboratoire;
- 3°) dans la technique de l'analyse.

La connaissance de la grandeur de la variation due à chacune des sources rend possible l'évaluation de la précision des résultats chimiques.

Les recherches ont été faites de manière à pouvoir évaluer la variation due à la réduction de l'échantillon, d'une part effectuée avec une sonde et d'autre part faite à la main.

Les essais ont porté sur 213 lots d'engrais et plus de 1600 analyses, ainsi que sur 112 lots d'aliments avec plus de 500 analyses et ont demandé la collaboration d'une quinzaine d'analystes.

On appelle "Déviation standard nette" la déviation standard ou écart-type la variation due à une seule source, les autres étant écartées.

Un premier résultat est le suivant. Si l'on considère par exemple l'azote d'un engrais la déviation standard nette croît avec la teneur en azote. Ceci apparaît dans le tableau suivant donnant la déviation standard nette relative à la variation d'un sac à l'autre.

Pour cent d'azote	Déviation standard nette	Coefficient de régression
	<u>p.100</u>	<u>p.100</u>
1 %	0,0837	
2 %	0,0996	0,0159
3 %	0,1155	0,0159
4 %	0,1313	0,0159

Avec 1 % d'azote l'écart-type est 0,0837 et chaque augmentation de 1 % accroît cet écart-type de 0,0159 environ. Cet accroissement est un coefficient de régression.*

* Les coefficients de régression ne sont autres que la pente de la droite de régression qui représente les variations de la déviation standard nette en fonction de la teneur en azote.

Pour un lot important de sacs à 4 %, $\frac{2}{3}$ des sacs renferment entre 4 - 0,13 % d'azote et 4 + 0,13 % soit 3,87 à 4,13 .

La moitié du $\frac{1}{3}$ en dehors des limites soit $\frac{1}{6}$ a une teneur inférieure à 3,87 , et $\frac{1}{6}$ supérieure à 4,13 , par suite de la symétrie de la loi.

Les deux tableaux suivants donnent les résultats obtenus pour les déviations standards nettes et les coefficients de régression pour les sources de variation : sacs, réductions à la sonde ou à la main, analyse chimique.

Déviatiôn standard ou écart-type net et autres données pour cent.

A	Source de variation			
	Sacs B	Réduction		Analyse E
		Main C	Sonde D	
Azote total				
Intervalle	1,5 - 8,2	3,0 - 15,7	2,9 - 11,9	1,5 - 15,7
Moyenne	4,0	8,7	6,0	4,9
Coefficient de régression	0,01586	0,00512	0,00512	0,00193
Déviatiôn standard nette avec :				
1 % azote	0,084	0,076	0,027	0,050
5 %	0,147	0,097	0,047	0,058
10 %	0,227	0,123	0,073	0,067
15 %	0,306	0,148	0,098	0,077
20 %	0,385	0,174	0,124	0,086

A	Source de variation			
	Sacs B	Réduction		Analyse E
		Main C	Sonde D	
Acide phosphorique total				
Intervalle	8,1 - 19,6	7,4 - 31,1	7,5 - 24,0	7,4 - 31,1
Moyenne	11,8	14,6	13,8	13,4
Coefficient de régression	0,00180	0,00000	0,00000	0,00350
Déviati on standard nette avec :				
5 % d'acide phosphorique	0,234	0,214	0,144	0,087
10 %	0,243	0,214	0,144	0,105
15 %	0,252	0,214	0,144	0,122
20 %	0,261	0,214	0,144	0,140
25 %	0,270	0,214	0,144	0,157
30 %	0,279	0,214	0,144	0,175
Peptone soluble dans l'eau				
Intervalle	5,3 - 20,9	4,2 - 30,8	4,2 - 27,0	4,2 - 30,8
Moyenne	9,3	13,5	14,1	11,3
Coefficient de régression	0,02558	0,01284	0,00428	0,00352
Déviati on standard nette avec :				
5 % potasse	0,233	0,134	0,071	0,154
10 %	0,361	0,198	0,093	0,171
15 %	0,489	0,262	0,114	0,189
20 %	0,617	0,327	0,135	0,206
25 %	0,745	0,391	0,157	0,224
30 %	0,873	0,455	0,178	0,242

Déviatiôn standard ou écart-type et autres données %.

A	Source de variation			
	Sacs B	Réduction		Analyse E
		Main C	Sonde D	
Protéine brute.				
Intervalle	9,4 - 44,9	-	-	9,4 - 44,9
Moyenne	23,7	-	-	23,7
Coefficient de régression	0,01519	0,0050	0,0050	0,00193
Déviatiôn standard nette avec :				
10 % protéine	0,395	0,277	0,174	0,319
20 %	0,546	0,327	0,224	0,338
30 %	0,698	0,377	0,274	0,357
40 %	0,850	0,427	0,324	0,376
50 %	1,002	0,477	0,374	0,396
Matière grasse brute.				
Intervalle	2,2 - 6,3	-	-	2,6 - 6,3
Moyenne	3,9	-	-	4,0
Coefficient de régression	0,00677	0,0010	0,0010	0,00817
Déviatiôn standard nette avec :				
2 % graisses	0,047	0,037	0,021	0,157
5 %	0,067	0,040	0,024	0,182
10 %	0,101	0,045	0,029	0,222

A	Source de variation			
	Sacs B	Réduction		Analyse E
		Main C	Sonde D	
Fibres brutes.				
Intervalle	3,8 - 14,4	-	-	3,8 - 14,4
Moyenne	7,3	-	-	7,3
Coefficient de régression	0,02378	0,0100	0,0050	0,00736
Déviati on standard nette avec :				
5 % fibre	0,155	0,094	0,050	0,170
10 %	0,273	0,144	0,075	0,207
15 %	0,392	0,194	0,100	0,243
Cendres.				
Intervalle	5,0 - 13,6	-	-	5,4 - 13,6
Moyenne	8,1	-	-	8,1
Coefficient de régression	0,03193	0,0130	0,0050	0,00000
Déviati on standard nette avec :				
5 % cendres	0,149	0,071	0,031	0,371
10 %	0,309	0,136	0,056	0,371
15 %	0,468	0,201	0,081	0,371

Remarquons que les déviations standards ne sont pas proportionnelles aux teneurs en azote.

D'autre part les déviations standards des réductions faites à la main sont plus grandes que celles obtenues avec une sonde. L'influence de l'individu étant moins importante avec cet instrument qu'avec la main. De plus les sacs causent plus d'écarts que les prises à la main.

A noter les grands écarts-types analytiques pour les matières grasses, les fibres par suite de la déficience des techniques analytiques.

Etude de la précision. On étudie la précision en prenant la probabilité 2 % d'erreur d'interprétation, ou, suivant la notation habituelle avec la probabilité $\alpha = 0,02$.

Par exemple en échantillonnant 20 sacs d'engrais, réduisant à la main pour préparer l'échantillon de laboratoire et faisant deux analyses, l'écart pour une teneur en azote de 8 % est égal à 0,3. Cela veut dire que si de nombreux lots d'engrais sont échantillonnés et si chaque lot renferme exactement 8 % d'azote, 1 % des déterminations analytiques seront, en moyenne, inférieures ou égales à 7,7 % et 1 % seront supérieures ou égales à 8,3 %.

Supposons que l'on ait décidé que si un résultat analytique donne 7,7 ou moins, on en conclue qu'il y a moins de 8 % dans le lot étudié. Dans ce cas il y a seulement une chance sur 100 pour qu'en réalité le lot contienne effectivement 8 %.

Les auteurs ont dressé d'importants tableaux dans lesquels sont donnés les écarts, pour $\alpha = 0,02$, pour 20 sacs, avec réduction à la main ou à la sonde, tant pour les constituants en nature que pour les mélanges. Ceci pour des engrais et pour des aliments à différents titres.

Nous en donnons un extrait ci-après.

Ecart des engrais dans des conditions diverses (pour cent)
20 sacs échantillonnés.

Teneur garantie	Engrais complexe			Composants en nature		
	Azote	Acide phospho- rique	Potasse	Azote	Acide phospho- rique	Potasse
A	B	C	D	E	F	G
20 sacs, 2 prises à la sonde, 2 analyses.						
2	0,11	0,29	0,27	0,09	0,15	0,24
4	0,14	0,30	0,29	0,10	0,16	0,25
6	0,16	0,31	0,32	0,10	0,17	0,27
8	0,18	0,31	0,34	0,11	0,18	0,28
10	0,20	0,32	0,37	0,13	0,19	0,29
12	0,22	0,33	0,40	0,13	0,20	0,31
14	0,25	0,33	0,43	0,14	0,21	0,32
16	0,27	0,34	0,46	0,15	0,22	0,33
18	0,30	0,35	0,49	0,16	0,23	0,35
20	0,32	0,36	0,52	0,17	0,25	0,36
22	0,34	0,37	0,55	0,18	0,26	0,38
24	0,37	0,37	0,58	0,19	0,27	0,39
26	0,39	0,38	0,61	0,20	0,28	0,40
28	0,42	0,39	0,64	0,21	0,29	0,42
30	0,44	0,40	0,67	0,22	0,30	0,43
32	0,46	0,41	0,70	0,23	0,31	0,45
34	0,49	0,42	0,73	0,24	0,32	0,46
36	0,51	0,43	0,77	0,24	0,33	0,48
38	0,54	0,44	0,80	0,26	0,35	0,49
40	0,56	0,45	0,83	0,26	0,36	0,51
.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.

Les facteurs qui affectent les écarts c'est-à-dire les précisions dont les auteurs ont tenu compte sont, la nature du produit, engrais ou aliment, produit en nature ou mélange, constituant considéré, pourcentage, dimension du lot, nombre de sacs échantillonnés, nombre de prises par sac, méthode de réduction c'est-à-dire de réalisation de l'échantillon pour le laboratoire, nombre d'analyses chimiques.

Les tableaux suivants montrent l'influence par exemple du nombre d'échantillons réduits, et de la méthode de réduction, puis l'influence du nombre des analyses, puis du nombre de sacs échantillonnés et enfin de la dimension du lot.

Effet du nombre d'échantillons réduits et méthode de réduction

Produit et constituants	Méthode de réduction	Nombre d'échantillons réduits	
		1	2
		C	D
A	B		
Engrais :			
10 % azote	Main	0,34	0,26
10 %	Sonde	0,24	0,20
10 % acide phosphorique	Main	0,55	0,41
10 %	Sonde	0,40	0,32
10 % potasse	Main	0,58	0,47
10 %	Sonde	0,40	0,37
Aliments :			
20 % protéines	Main	1,00	0,83
20 %	Sonde	0,82	0,73
4 % graisses	Main	0,30	0,30
4 %	Sonde	0,29	0,29
8 % fibres	Main	0,45	0,39
8 %	Sonde	0,37	0,35
8 % cendres	Main	0,68	0,65
8 %	Sonde	0,63	0,63

Effet du nombre d'analyses

Produit et constituants	Nombre d'analyses			
	1	2	5	10
	B	C	D	E
A				
Engrais :				
10 % azote	0,35	0,34	0,32	0,32
10 % acide phosphorique	0,58	0,55	0,54	0,53
10 % potasse	0,65	0,58	0,54	0,52
Aliments :				
20 % protéines	1,14	1,00	0,90	0,87
4 % graisses	0,42	0,30	0,21	0,16
8 % fibres	0,55	0,45	0,38	0,35
8 % cendres	0,91	0,68	0,48	0,40

Effet du nombre de sacs échantillonnés

Produit et constituants A	Nombre de sacs	
	10 B	20 C
Engrais :		
10 % azote	0,35	0,34
10 % acide phosphorique	0,56	0,55
10 % potasse	0,60	0,58
20 % azote	0,51	0,48
20 % acide phosphorique	0,58	0,58
20 % potasse	0,95	0,91
Aliments :		
20 % protéines	1,03	1,00
4 % graisses	0,30	0,30
8 % fibres	0,46	0,45
8 % cendres	0,69	0,68

Effet de la dimension du lot

Produit et constituants A	Nombre de sacs dans le lot	
	2 B	400 ou plus C
Engrais :		
10 % azote	0,32	0,34
10 % acide phosphorique	0,52	0,55
10 % potasse	0,55	0,58
Aliments :		
20 % protéines	0,96	1,00
4 % graisses	0,30	0,30
8 % fibres	0,43	0,45
8 % cendres	0,67	0,68

Leur lecture permet des observations intéressantes.

La préparation de deux échantillons réduits au lieu d'un seul réduit l'écart. L'emploi de la sonde augmente la précision.

Pour l'influence du nombre d'analyses un facteur supplémentaire s'est introduit dans la conduite de l'opération, il a été impossible de faire deux analyses dans la même journée de sorte que ce facteur de variation donne des précisions apparentes peu améliorées par la répétition d'analyses. Il en résulte qu'on fait deux analyses seulement, la deuxième ne servant qu'à déceler une erreur grossière.

Le nombre de sacs prélevés ne joue pas un grand rôle et est inutile. Dix sacs par lot suffisent. Le nombre des sacs du lot n'intervient pas non plus.

Les tables publiées par les auteurs ont une grande importance car elles permettent de justifier une décision de poursuite ou de demande de remboursement. Les auteurs donnent l'exemple suivant.

Les écarts donnés par les tableaux pour des engrais azote 20, acide phosphorique 20, potasse 20, pour la probabilité $Q = 0,02$ sont respectivement 0,32 % pour l'azote, 0,36 % pour l'acide phosphorique, 0,52 % pour la potasse. Avec 20 sacs échantillons, 2 réductions à la sonde, 2 analyses.

Supposons qu'on ait trouvé 19,60 - 20,10 - 19,70.

Le manque en azote de 0,4 dépasse 0,32 par conséquent une réclamation est justifiée.

L'acide phosphorique est convenable et la potasse a un déficit de 0,30 qui tombe dans la limite 0,52 prévue.

On peut même chiffrer le préjudice causé par le manque en azote.

Les tables données ont aussi un autre usage.

Un trouve dans la table un écart de 0,2 % en azote pour 10 % garanti. Si l'analyse d'un échantillon d'un lot garanti 10 % donne 9,5 % on ajoute l'écart de la table. On obtient ainsi 9,7 %. La différence entre le titre garanti est 0,3 %. Il y a 99 chances sur 100 pour que la déficience du lot échantillonné soit au moins de 0,3 % en azote.

Les industriels peuvent également se servir utilement de ces tables pour établir une marge de sécurité de la composition d'un produit fabriqué en surtrayant de l'écart donné par la table pour les conditions analytiques correspondant à la table. Le produit manufacturé atteindra ou dépassera la limite de garantie 99 fois sur cent.

Comme on le voit de telles tables dressées pour des analyses particulières rendent des services considérables. Leur établissement n'a pu être l'oeuvre d'un seul, mais d'une équipe homogène et dynamique, car il nécessite la réalisation d'un nombre considérable d'essais. Rappelons que dans l'exemple précédent le travail a été effectué par une quinzaine de personnes.

Dans le contrôle des médicaments se posent des problèmes analogues. Etant donné la variété des analyses à effectuer le travail serait immense et pratiquement irréalisable. Il demanderait des moyens considérables et l'on pourrait même craindre que, par une certaine ironie du sort, une spécialité soit disparue de la thérapeutique avant que l'étude statistique de son analyse soit terminée.

Mais il n'est pas interdit de penser que certaines analogies de variances doivent se retrouver dans des opérations analytiques faisant intervenir des techniques voisines. Il est souhaitable que des documents de cet ordre s'accumulent peu à peu.

Nous allons maintenant exposer quelques résultats auxquels nous sommes arrivés et qui apportent une très modeste contribution à la résolution du problème général.

3^{ème} PARTIE

ESSAIS D'ÉVALUATION DE LA PRÉCISION DE QUELQUES OPÉRATIONS ANALYTIQUES

Nous nous proposons dans cette dernière partie de déterminer la précision d'un certain nombre d'opérations analytiques fondamentales.

Dans tous les essais il nous faut partir de données non aléatoires parfaitement connues. Pour cela les prises d'essais seront déterminées par pesée. Nous admettrons que la variance des pesées est négligeable par rapport à celle des autres opérations ou encore que la précision des pesées est telle que l'on peut admettre que la valeur de la prise d'essai soit connue exactement. Dans la pratique courante on observe bien d'ailleurs qu'il en est toujours ainsi.

Nous commencerons par la détermination des erreurs de volumes.

ERREURS SUR LES VOLUMES

Etude des pipettes.

Pour déterminer la dispersion des prises de volumes à la pipette nous prélevons avec soin de l'eau distillée jusqu'au trait et nous pesons le liquide qui s'écoule soit jusqu'au trait inférieur pour les pipettes à deux traits soit jusqu'à écoulement libre pour les pipettes à un trait.

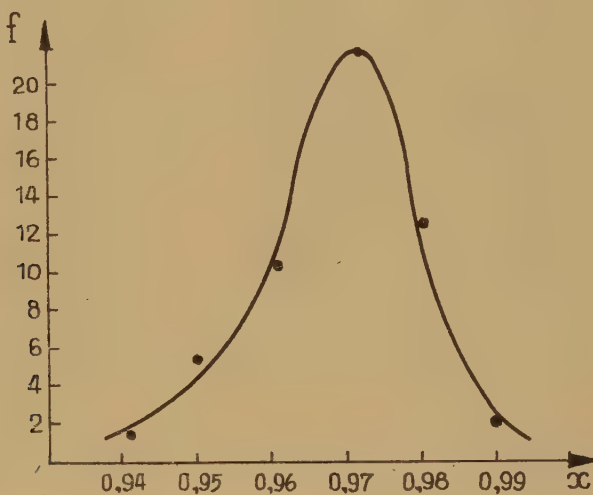
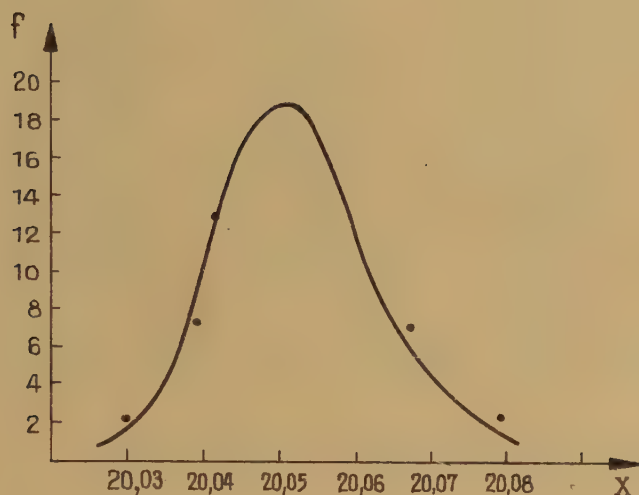
Les prises d'essais ont été effectuées à 15°C. Toutes les pesées sont effectuées au dixième de milligramme. Nous ne nous occuperons pas de l'erreur systématique due à un mauvais étalonnage de l'instrument de mesure mais à la dispersion des prises causée par la difficulté d'appréciation du niveau du trait de jauge. Les essais ont été dans toutes nos recherches exécutés 50 fois avec le même instrument, par le même opérateur, le même jour $n = 50$.

La moyenne $\bar{x}$ des pesées x est effectuée. On détermine l'écart par rapport à cette moyenne et on calcule le carré moyen ou variance pour obtenir l'écart-type de la dispersion.

D'une façon générale la dispersion des mesures se fait approximativement suivant une loi normale. Tous les auteurs s'accordent pour admettre que cette loi régit les mesures physiques ou chimiques. Cependant des erreurs individuelles sur certaines pipettes surtout de très petite capacité pourraient faire croire qu'il n'en est pas ainsi. Cela provient des difficultés expérimentales rencontrées et nous admettrons malgré tout que dans tous les cas la loi normale

est suivie. Il est d'ailleurs bien difficile d'opérer autrement. Si l'écart par rapport à la loi normale est trop grand les conclusions que l'on tirera manqueront peut-être d'exactitude. Il vaut mieux avoir des "indications" que l'absence de renseignements.

Si l'on groupe dans un certain intervalle les mesures observées, les courbes de fréquence présentent une forme voisine de la loi normale comme le montrent les graphiques relatifs aux pipettes de 1 cm^3 et de 20 cm^3 .



Pour chaque série d'essais nous donnerons le tableau des valeurs observées, la moyenne, la somme des carrés des écarts, la variance, l'écart-type et le coefficient de variation Pearson pour éliminer le système d'unités.

Pipettes de 1 cm³ à deux traits

x	d=x- $\bar{x}$	x	d=x- $\bar{x}$	x	d=x- $\bar{x}$
0,9715	+ 0,0029	0,9790	+ 0,0104	0,9595	- 0,0191
0,9720	+ 0,0034	0,9830	+ 0,0144	0,9740	+ 0,0054
0,9665	- 0,0021	0,9425	- 0,0261	0,9765	+ 0,0079
0,9700	+ 0,0014	0,9550	- 0,0136	0,9545	- 0,0141
0,9730	+ 0,0044	0,9620	- 0,0066	0,9780	+ 0,0094
0,9690	+ 0,0004	0,9765	+ 0,0121	0,9750	+ 0,0064
0,9730	+ 0,0044	0,9790	+ 0,0104	0,9580	- 0,0106
0,9740	+ 0,0054	0,9760	+ 0,0074	0,9705	+ 0,0019
0,9540	- 0,0146	0,9570	- 0,0116	0,9720	+ 0,0034
0,9720	+ 0,0034	0,9565	- 0,0121	0,9570	- 0,0116
0,9835	+ 0,0149	0,9875	+ 0,0189	0,9735	+ 0,0049
0,9715	+ 0,0029	0,9785	+ 0,0099	0,9780	+ 0,0094
0,9610	- 0,0076	0,9555	- 0,0131	0,9780	+ 0,0094
0,9745	+ 0,0059	0,9705	+ 0,0019	0,9540	- 0,0146
0,9730	+ 0,0044	0,9470	- 0,0216	0,9740	+ 0,0054
0,9630	- 0,0056	0,9625	- 0,0061	0,9740	+ 0,0054
0,9790	+ 0,0104	0,9740	+ 0,0054		

Nombre

d'essais n = 50

Intervalle : 0,9425 - 0,9875

Moyenne $m' = 0,9686$

$\Sigma d^2 = 0053$

Variancé

de la série

$$\sigma'^2 = \frac{\Sigma d^2}{n - 1}$$

= 0,000108

Ecart-type

$\sigma' = 0,01$

Erreur sur la moyenne $E = \frac{\sigma'}{\sqrt{n}} = 0,0014$

Coefficient de variation
de Pearson V pour 100

$V.100 = \frac{\sigma'}{m'} \cdot 100 = 1,03$

Pipettes de 1 cm ³ à écoulement libre					
x	d=x- $\bar{x}$	x	d=x- $\bar{x}$	x	d=x- $\bar{x}$
0,9635	- 0,0011	0,9730	+ 0,0084	0,9690	+ 0,0044
0,9510	- 0,0136	0,9540	- 0,0106	0,9465	- 0,0181
0,9715	+ 0,0069	0,9690	+ 0,0044	0,9700	+ 0,0054
0,9670	+ 0,0024	0,9695	+ 0,0049	0,9515	- 0,0131
0,9645	- 0,0001	0,9480	- 0,0166	0,9719	+ 0,0064
0,9560	- 0,0086	0,9695	+ 0,0049	0,9735	+ 0,0089
0,9680	+ 0,0034	0,9510	- 0,0136	0,9520	- 0,0126
0,9515	- 0,0131	0,9720	+ 0,0074	0,9670	+ 0,0024
0,9720	+ 0,0074	0,9740	+ 0,0094	0,9730	+ 0,0084
0,9530	- 0,0116	0,9520	- 0,0126	0,9560	- 0,0086
0,9705	+ 0,0059	1,0010	+ 0,0364	0,9690	+ 0,0044
0,9695	+ 0,0049	0,9650	+ 0,0004	0,9705	+ 0,0059
0,9550	- 0,0096	0,9730	+ 0,0084	0,9520	- 0,0126
0,9710	+ 0,0064	0,9515	- 0,0131	0,9715	+ 0,0069
0,9705	+ 0,0059	0,9675	+ 0,0029	0,9520	- 0,0126
0,9525	- 0,0121	0,9790	+ 0,0144	0,9705	+ 0,0059
0,9695	+ 0,0049	0,9540	- 0,0106	0,9730	+ 0,0084
		0,9735	+ 0,0089		

n = 52

Intervalle : 0,9465 - 1,0010

m' = 0,9646

$\Sigma d^2 = 0,0055$

$$\sigma'^2 = \frac{\Sigma d^2}{n-1} = 0,000107 \quad \sigma' = 0,010 = \frac{\sigma'}{\sqrt{n}} = 0,0013$$

$$V.100 = \frac{\sigma'}{m'} 100 = 1,03$$

Une première constatation apparaît.

Un certain nombre de résultats paraissent ne pas suivre la loi normale. Si on applique cependant cette loi on trouve que l'écart-type est comparable à celui d'une pipette à deux traits.

Il n'y a donc pas de différence de dispersion entre ces deux types de pipette à condition toutefois d'opérer correctement l'écoulement libre sur la paroi du vase récepteur. L'expérience nous a montré qu'une erreur pouvait se répéter un grand nombre de fois systématiquement. Il faut donc soigner le mode opératoire. Une fois ceci réalisé la précision est aussi bonne qu'avec une pipette à deux traits.

Nous ne donnerons par la suite que les résultats du calcul et non toutes les valeurs expérimentales à partir desquelles ils sont obtenus.

Pipettes de 2 cm³ à deux traits

$$n = 50 \quad \text{Intervalle : } 1,9480 - 1,9860$$

$$m' = 1,9699 \quad \sum d^2 = 0,0094$$

$$\sigma'^2 = \frac{\sum d^2}{n-1} = 0,000191 \quad \sigma' = 0,010 \quad E = \frac{\sigma'}{\sqrt{n}} = 0,0014$$

$$V \cdot 100 = \frac{\sigma'}{m'} \cdot 100 = 0,50$$

Pipettes de 2 cm³ à écoulement libre

$$n = 50 \quad \text{Intervalle : } 1,9465 - 1,9875$$

$$m' = 1,9683 \quad \sum d^2 = 0,0058$$

$$\sigma'^2 = \frac{\sum d^2}{n-1} = 0,000118 \quad \sigma' = 0,0107 \quad E = \frac{\sigma'}{\sqrt{n}} = 0,0014$$

$$V \cdot 100 = \frac{\sigma'}{m'} \cdot 100 = 0,54$$

La précision est ici aussi la même que pour les pipettes à deux traits.

Pipettes de 5 cm³ à deux traits

$$n = 46 \quad \text{Intervalle : } 4,9515 - 5,0020$$

$$m' = 4,9732 \quad \sum d^2 = 0,0058$$

$$\sigma'^2 = \frac{\sum d^2}{n-1} = 0,000128 \quad \sigma' = 0,010 \quad E = \frac{\sigma'}{\sqrt{n}} = 0,0014$$

$$V \cdot 100 = \frac{\sigma'}{m'} \cdot 100 = 0,45$$

Pipettes de 10 cm³ à deux traits

$$n = 50$$

$$\text{Intervalle : } 9,9290 - 9,9730$$

$$m' = 9,9535 \quad \Sigma d^2 = 0,0077$$

$$\sigma'^2 = \frac{\Sigma d^2}{n-1} = 0,000157 \quad \sigma' = 0,0102 \quad E = \frac{\sigma'}{\sqrt{n}} = 0,0014$$

$$V.100 = \frac{\sigma'}{m'} .100 = 0,10$$

Pipettes de 20 cm³ à deux traits

$$n = 50$$

$$\text{Intervalle : } 20,0295 - 20,0840$$

$$m' = 20,0541 \quad \Sigma d^2 = 0,0074$$

$$\sigma'^2 = \frac{\Sigma d^2}{n-1} = 0,000151 \quad \sigma' = 0,0102 \quad E = \frac{\sigma'}{\sqrt{n}} = 0,0014$$

$$V.100 = \frac{\sigma'}{m'} .100 = 0,05$$

On peut rassembler les résultats obtenus dans le tableau suivant :

Mesures effectuées avec des pipettes					
Capacité v cm ³	$\frac{1}{v}$	m'	σ'	V.100	$\frac{V.100}{\frac{1}{v}}$
1	100.10^{-2}	0,9686	0,01	1,03	1,02
2	50.10^{-2}	1,9699	0,01	0,50	1,01
5	20.10^{-2}	4,9732	0,010	0,20	1
10	10.10^{-2}	9,9535	0,0102	0,10	1
20	5.10^{-2}	20,0541	0,0102	0,05	1

Il en résulte que σ' est indépendant du volume de la pipette, utilisée et voisin de 0,01.

Etant donné le nombre élevé d'observations on peut se servir de la table réduite de la loi normale pour calculer l'intervalle de probabilité $\pm \alpha t$ pour la probabilité $\alpha = 0,02$

Les tables donnent pour $\alpha = 0,02$ c'est à dire pour la fonction $s = \frac{1-\alpha}{2}$ la valeur $t = 2,32$

De sorte que l'intervalle de probabilité $\alpha = 0,02$ d'une mesure isolée est

$$t\alpha = 2,32 \times 0,01 = 0,0232$$

Il y a une chance sur 100 pour qu'une mesure isolée soit inférieure à $m' - 0,0232$ et une chance sur 100 pour qu'elle soit supérieure à $m' + 0,0232$.

Quant à l'erreur due à la mesure de volume sur la moyenne elle dépend du nombre n de mesure que l'on effectuera avec la pipette étudiée elle sera égale à l'erreur précédente divisée par $\sqrt{n}$. Si on fait 4 mesures de moyenne m'_4 l'erreur sur la moyenne sera $\frac{0,0232}{2} \neq 0,01$, c'est-à-dire que 98 fois sur 100 le volume prélevé sera compris dans l'intervalle $m'_4 \pm 0,01$.

Pour une pipette de 10 cm^3 l'erreur relative serait de $\frac{0,01}{10} \neq \frac{1}{1000}$

Si on considère une mesure individuelle avec une pipette de 5 cm^3 l'erreur relative s'élève à $\frac{0,0232}{5}$ soit environ $\frac{1}{200}$.

Etant donné que σ' ne varie pas quand on passe des pipettes de 1 cm^3 aux pipettes de 20 cm^3 l'erreur relative de mesure de volume varie en sens inverse de la capacité, elle est pour ces pipettes de $\frac{0,01}{V}$.

Le coefficient de variation de Pearson $V = \frac{\sigma'}{m'}$ n'est autre que l'erreur relative. Le tableau récapitulatif donne l'erreur relative pour 100. La dernière colonne montre que cette erreur est proportionnelle à l'inverse du volume.

Etude des burettes.

Nous avons utilisé des burettes habituelles à robinet et nous avons étudié les variations de volume qui se produisent lorsque l'on amène l'affleurement à une division donnée.

Burette de 25 cm³

Nous nous sommes servis d'une burette de 27,3 cm de longueur (entre 0 et 25) et de 1,07 cm de diamètre intérieur.

Nous avons amené le niveau à 15° C en appréciant celui-ci à l'oeil nu et nous avons pesé le liquide écoulé. Les essais ont été répétés 50 fois. Les résultats sont rassemblés ci-dessous.

$$n = 49$$

$$\text{Intervalle : } 14,9175 - 15,0030$$

$$m' = 14,9584$$

$$\Sigma d^2 = 0,0230$$

$$\sigma'^2 = \frac{\Sigma d^2}{n-1} = 0,00047$$

$$\sigma' = 0,020$$

E

$$\frac{\sigma'}{\sqrt{n}} = 0,0028$$

$$V.100 = \frac{\sigma'}{m'} . 100 = 0,1337$$

Burette de 50 cm³

Dimensions de la burette : Longueur graduée 53,5 cm
Diamètre intérieur 1,05 cm

$$n = 50$$

$$\text{Intervalle : } 14,9325 - 15,0635$$

$$m' = 14,9648$$

$$\Sigma d^2 = 0,0338$$

$$\sigma'^2 = \frac{\Sigma d^2}{n-1} = 0,000689$$

$$\sigma' = 0,026$$

E

$$\frac{\sigma'}{\sqrt{n}} = 0,0039$$

$$V.100 = \frac{\sigma'}{m'} . 100 = 0,17$$

Tableau récapitulatif

Volume en cm ³	Capacité de la burette	m'	σ'	V.100
15	25	14,9584	0,020	0,1337
15	50	14,9648	0,026	0,17

Pour un même volume de liquide le coefficient de variation, c'est-à-dire l'erreur relative est plus grande avec une burette de 50 cm³ qu'avec une burette de 25 cm³ moins étroite. On a donc intérêt à utiliser la burette ayant la

capacité totale la plus voisine du volume à délivrer c'est-à-dire pratiquement la plus longue possible.

Nous admettrons, par analogie avec les pipettes, que l'écart-type reste constant pour des burettes d'un même type, soit macro-, soit semi-micro-, soit microburettes.

L'erreur relative de dispersion diminue dans une même burette en sens inverse du volume délivré.

Avec une burette de 25 cm^3 , si on délivre 15 cm^3 avec la probabilité $\alpha = 0,02$, $t\alpha = 2,32 \times 0,02 = 0,0464$. Une mesure isolée a 98 chances sur 100 d'être dans l'intervalle $m' \pm 0,0464$.

L'erreur relative de dispersion est $\frac{0,0464}{m'}$ v étant le volume délivré.

Si $m' \neq 20$ l'erreur relative est voisine de $1/400$. Pour 10 elle serait de $1/200$.

Les erreurs avec les burettes sont donc très différentes suivant le mode d'utilisation. Il est indispensable d'utiliser la burette dont le volume se rapproche le plus possible du volume à délivrer.

Verser $1 \text{ cm}^3,5$ de liqueur avec une burette de 25 cm^3 entraîne une erreur relative inadmissible de $\frac{0,0464}{1,5}$ soit $\frac{3}{100}$ environ.

DOSAGES ACIDIMETRIQUES ET ALCALIMETRIQUES.

Erreurs de virage.

Nous avons cherché à déterminer l'erreur due à l'appréciation du virage.

1° La liqueur à titrer est mise dans un vase bécher et pesée de façon à éviter toute dispersion de mesure de volume. On verse goutte à goutte jusqu'à virage la solution titrante et on pèse à nouveau. Les essais sont répétés 50 fois.

De cette façon les écarts observés sont dûs uniquement aux incertitudes sur l'appréciation du virage.

Deux séries d'expériences ont été conduites, les unes avec l'indicateur R.B. (1), les autres avec la phtaléine du phénol.

Les résultats ont été ramenés à 20 g de produit titré N/10.

x	d=x- $\bar{x}$	x	d=x- $\bar{x}$	x	d=x- $\bar{x}$
20,1995	+ 0,0193	20,1920	+ 0,0118	20,1817	+ 0,0015
20,1959	+ 0,0157	20,1411	- 0,0391	20,1864	+ 0,0062
20,1540	- 0,0262	20,1584	- 0,0218	20,1654	- 0,0148
20,1965	+ 0,0163	20,1949	- 0,0147	20,2047	+ 0,0245
20,1893	+ 0,0091	20,1580	- 0,0222	20,1873	+ 0,0071
20,1939	+ 0,0137	20,1580	- 0,0222	20,1589	- 0,0213
20,1981	+ 0,0179	20,2050	+ 0,0248	20,1685	- 0,0117
20,1609	- 0,0193	20,1948	+ 0,0146	20,1892	+ 0,0090
20,1781	- 0,0021	20,1799	- 0,0003	20,1833	+ 0,0031
20,1857	+ 0,0055	20,2107	+ 0,0305	20,1994	+ 0,0192
20,1714	+ 0,0088	20,1987	+ 0,0185	20,1712	- 0,0090
20,1689	+ 0,0113	20,2049	+ 0,0247	20,1928	+ 0,0126
20,1783	- 0,0019	20,1823	+ 0,0021	20,1764	- 0,0038
20,1704	+ 0,0098	20,2138	+ 0,0336	20,1982	+ 0,0190
20,1828	+ 0,0026	20,1903	+ 0,0101	20,1672	- 0,0130
20,2016	+ 0,0214	20,1739	- 0,0063	20,1705	- 0,0097
20,1680	- 0,0122	20,1614	- 0,0188		

$$n = 50$$

$$\text{Intervalle : } 20,1411 - 20,2050$$

$$m' = 20,1802$$

$$\sum d^2 = 0,01328394$$

$$\sigma'^2 = \frac{\sum d^2}{n-1} = 0,000271 \quad \sigma' = 0,0162 \quad E = \frac{\sigma'}{\sqrt{n}} = 0,0023$$

$$V.100 = \frac{\sigma'}{m'} .100 = 0,0802$$

(1) Indicateur R.B. du Professeur FLEURY. On obtient cet indicateur en mélangeant les volumes égaux d'une solution de rouge de méthyle (0,10 g dans 100 cm³ d'alcool à 95°) et d'une solution renfermant 4 cm³ de solution aqueuse de bleu de méthylène dans 96 cm³ d'alcool à 95°

Virage aux pH > 5,5 : vert

Virage aux pH < 5,5 ; violet

On utilise II à IV gouttes pour 10 cm³

Acide oxalique N/10 20 g - Soude N/10-R.B.

x	d=x- $\bar{x}$	x	d=x- $\bar{x}$	x	d=x- $\bar{x}$
19,9556	+ 0,0038	19,9746	+ 0,0128	19,9522	- 0,0096
19,9587	- 0,0031	19,9691	+ 0,0073	19,9651	+ 0,0033
19,9373	- 0,0245	19,9776	+ 0,0158	19,9602	- 0,0016
19,9736	+ 0,0118	19,9820	+ 0,0202	19,9621	+ 0,0003
19,9343	- 0,0275	19,9831	+ 0,0213	19,9756	+ 0,0138
19,9433	- 0,0185	19,9766	+ 0,0148	19,9582	- 0,0036
19,9363	- 0,0255	19,9353	- 0,0265	19,9651	+ 0,0033
19,9766	+ 0,0148	19,9761	+ 0,0143	19,9801	+ 0,0183
19,9333	- 0,0285	19,9642	+ 0,0026	19,9696	+ 0,0078
19,9910	+ 0,0292	19,9432	- 0,0186	19,9766	+ 0,0148
19,9467	- 0,0151	19,9726	+ 0,0108	19,9691	+ 0,0073
19,9423	- 0,0195	19,9671	+ 0,0053	19,9537	- 0,0081
19,9477	- 0,0141	19,9995	+ 0,0377	19,9686	+ 0,0068
19,9686	+ 0,0068	19,9597	- 0,0021	19,9617	- 0,0001
19,9497	- 0,0121	19,9458	- 0,0160	19,9625	+ 0,0007
19,9522	- 0,0096	19,9656	+ 0,0138	19,9691	+ 0,0073
19,9452	- 0,0166	19,9567	- 0,0051		

n = 50

Intervalle : 19,9333 - 19,9995

m' = 19,9618

$\sum d^2 = 0,01176723$

$\sigma'^2 = \frac{\sum d^2}{n-1} = 0,000240$ $\sigma' = 0,015$ $E = \frac{\sigma'}{\sqrt{n}} = 0,0021$

$V.100 = \frac{\sigma'}{m'} .100 = 0,075$

Pour les acides suivants nous ne citerons pas l'ensemble des résultats expérimentaux.

Acide tartrique N/10 20 g - Soude N/10-R.B.

n = 50

Intervalle : 19,6118 - 19,7205

m' = 19,6690

$\sum d^2 = 0,02920741$

$\sigma'^2 = \frac{\sum d^2}{n-1} = 0,000596$ $\sigma' = 0,024$ $E = \frac{\sigma'}{\sqrt{n}} = 0,0028$

$V.100 = \frac{\sigma'}{m'} .100 = 0,122$

Acide formique N/100 20 g - Soude N/10 - R.B.

$$n = 50$$

$$\text{Intervalle : } 19,3814 - 19,4595$$

$$m' = 19,4232$$

$$\Sigma d^2 = 0,02437708$$

$$\sigma'^2 = \frac{\Sigma d^2}{n-1} = 0,000497 \quad \sigma' = 0,022 \quad E = \frac{\sigma'}{\sqrt{n}} = 0,0031$$

$$V.100 = \frac{\sigma'}{m'} \cdot 100 = 0,1132$$

Acide citrique N/10 20 g - Soude N/10 - R.B.

$$n = 50$$

$$\text{Intervalle : } 16,0642 - 16,2109$$

$$m' = 16,1332$$

$$\Sigma d^2 = 0,06034036$$

$$\sigma'^2 = \frac{\Sigma d^2}{n-1} = 0,001231 \quad \sigma' = 0,034 \quad E = \frac{\sigma'}{\sqrt{n}} = 0,0048$$

$$V.100 = \frac{\sigma'}{m'} \cdot 100 = 0,2107$$

Acide acétique N/10 20 g - Soude N/10 - R.B.

$$n = 50$$

$$\text{Intervalle : } 19,9447 - 20,0224$$

$$m' = 19,9790$$

$$\Sigma d^2 = 0,01876152$$

$$\sigma'^2 = \frac{\Sigma d^2}{n-1} = 0,000382 \quad \sigma' = 0,019 \quad E = \frac{\sigma'}{\sqrt{n}} = 0,0027$$

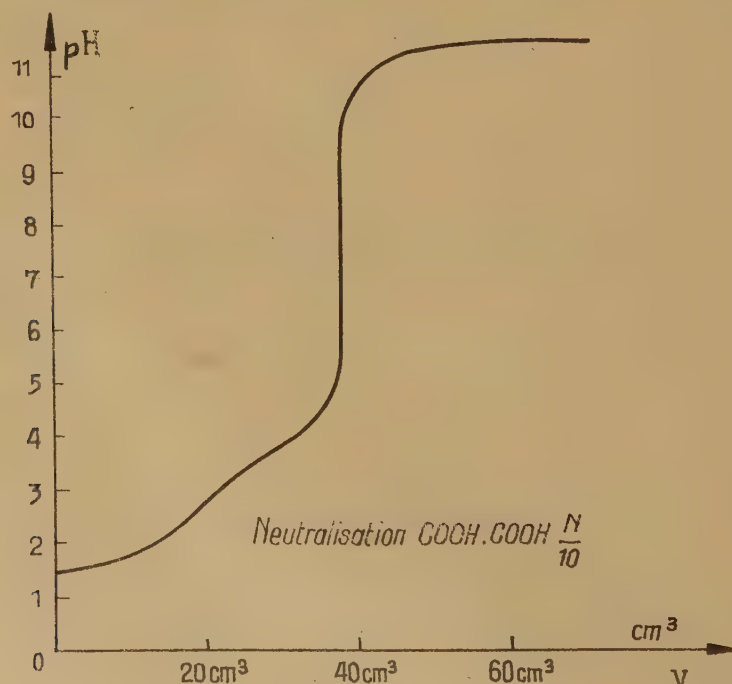
$$V.100 = \frac{\sigma'}{m'} \cdot 100 = 0,095$$

En récapitulant on a :

Acides	σ'	E	V.100	k
Sulfurique	0,0162	0,0023	0,0802	— 2.10^{-2}
Oxalique	0,015	0,0021	0,075	$6,5.10^{-2}$ — $6,1.10^{-5}$
Tartrique	0,024	0,0028	0,122	$1,1.10^{-3}$ — $6,9.10^{-5}$
Formique	0,022	0,0031	0,1132	$1,76.10^{-4}$
Citrique	0,034	0,0048	0,2107	$8,4.10^{-4}$ — $1,8.10^{-5}$ — 4.10^{-6}
Acétique	0,019	0,0027	0,095	$1,75.10^{-5}$

k étant la constante d'ionisation des acides titrés. (Handbook of Chemistry and Physics. Chem. Rubber Publishing Co 1951, Cleveland Ohio U.S.A.)

A propos des acides organiques di-acides tels que l'acide oxalique, on peut penser qu'il doit exister deux points d'inflexion dans la courbe de neutralisation, c'est-à-dire du pH en fonction de la soude versée. Il n'en est rien si le rapport $\frac{k_2}{k_1}$ des constantes relatives aux deux acidités est trop petit. Dans ce cas on observe un seul point d'inflexion net. C'est ce qui arrive précisément pour l'acide oxalique pour lequel $k_1 = 6,5 \cdot 10^{-2}$ et $k_2 = 6,1 \cdot 10^{-5}$. Nous l'avons vérifié potentiométriquement sur le graphique ci-dessous.



C'est la raison pour laquelle l'acide oxalique joue le rôle d'un diacide.

L'observation de l'écart-type ou du coefficient de variation montre que sauf pour l'acide citrique les différences de force ne jouent pas, tout au moins à la concentration N/10, un rôle important malgré ce que l'on aurait pu croire à priori.

Nous avons ensuite répété ces essais avec la phtaléine du phénol, indicateur monochrome. Nous avons obtenu les résultats suivants :

Acide sulfurique N/10 20 g - Soude N/10 - Phtaléine du Phénol

$$n = 50$$

$$\text{Intervalle : } 19,8911 - 19,9637$$

$$m' = 19,9239$$

$$\sum d^2 = 0,01872289$$

$$\sigma'^2 = \frac{\sum d^2}{n-1} = 0,000382$$

$$\sigma' = 0,019$$

$$E = \frac{\sigma'}{\sqrt{n}} = 0,0027$$

$$V.100 = \frac{\sigma'}{m'} \cdot 100 = 0,095$$

Une autre série d'essais nous a donné :

$$n = 50$$

$$\text{Intervalle : } 20,4600 - 20,5312$$

$$m' = 20,4909$$

$$\sum d^2 = 0,022823$$

$$\sigma'^2 = \frac{\sum d^2}{n-1} = 0,00043$$

$$\sigma' = 0,0213$$

$$E = \frac{\sigma'}{\sqrt{n}} = 0,0030$$

$$V.100 = \frac{\sigma'}{m'} \cdot 100 = 0,10$$

Acide oxalique N/10 20 g - Soude N/10 - Phtaléine du phénol

$$n = 50$$

$$\text{Intervalle : } 20,4815 - 20,5903$$

$$m' = 20,5363$$

$$\sum d^2 = 0,03268793$$

$$\sigma'^2 = \frac{\sum d^2}{n-1} = 0,000667$$

$$\sigma' = 0,025$$

$$E = \frac{\sigma'}{\sqrt{n}} = 0,0035$$

$$V.100 = \frac{\sigma'}{m'} \cdot 100 = 0,1217$$

Acide tartrique N/10 20 g - Soude N/10 - Phtaléine du phénol

$$n = 50$$

$$\text{Intervalle} : 20,2900 - 20,3865$$

$$m' = 20,3283$$

$$\Sigma d^2 = 0,03600415$$

$$\sigma'^2 = \frac{\Sigma d^2}{n-1} = 0,000734$$

$$\sigma' = 0,026$$

$$E = \frac{\sigma'}{\sqrt{n}} = 0,0037$$

$$V.100 = \frac{\sigma'}{m'} .100 = 0,1279$$

Acide formique N/10 20 g - Soude N/10 - Phtaléine du phénol

$$n = 50$$

$$\text{Intervalle} : 20,3176 - 20,4163$$

$$m' = 20,3664$$

$$\Sigma d^2 = 0,03390693$$

$$\sigma'^2 = \frac{\Sigma d^2}{n-1} = 0,000691$$

$$\sigma' = 0,026$$

$$E = \frac{\sigma'}{\sqrt{n}} = 0,0037$$

$$V.100 = \frac{\sigma'}{m'} .100 = 0,1279$$

Acide citrique N/10 20 g - Soude N/10 - Phtaléine du phénol

$$n = 50$$

$$\text{Intervalle} : 20,9034 - 20,9793$$

$$m' = 20,9368$$

$$\Sigma d^2 = 0,02281930$$

$$\sigma'^2 = \frac{\Sigma d^2}{n-1} = 0,000465$$

$$\sigma' = 0,022$$

$$E = \frac{\sigma'}{\sqrt{n}} = 0,0031$$

$$V.100 = \frac{\sigma'}{m'} .100 = 0,1050$$

Acide acétique N/10 20 g - Soude N/10 - Phtaléine du phénol

$$n = 50$$

$$\text{Intervalle} : 20,4291 - 20,5153$$

$$m' = 20,4806$$

$$\Sigma d^2 = 0,020711632$$

$$\sigma'^2 = \frac{\Sigma d^2}{n-1} = 0,000422$$

$$\sigma' = 0,020$$

$$E = \frac{\sigma'}{\sqrt{n}} = 0,0028$$

$$V.100 = \frac{\sigma'}{m'} .100 = 0,0976$$

Le tableau suivant rassemble les résultats relatifs à la phtaléine.

Acides	σ'	E	V. 100	k
Sulfurique	0,019	0,0027	0,095	— 2.10^{-2}
Oxalique	0,025	0,0035	0,1217	$6,5.10^{-2}$ — $6,1.10^{-5}$
Tartrique	0,026	0,0037	0,1279	$1,1.10^{-3}$ — $6,9.10^{-5}$
Formique	0,026	0,0037	0,1279	$1,76.10^{-4}$
Citrique	0,022	0,0031	0,1050	$8,4.10^{-4}$ — $1,8.10^{-5}$
Acétique	0,020	0,0028	0,0976	$1,75.10^{-5}$

Comme pour l'indicateur R.B. on n'observe que peu d'écart entre les valeurs obtenues.

Sauf pour l'acide citrique l'écart a légèrement augmenté, ce qui tendrait à prouver que la précision a légèrement diminué.

En principe avec les acides faibles il faut prendre, pour déceler le point d'équivalence, des réactifs virant en milieu alcalin.

Le réactif R.B. virant en milieu acide donne des résultats par défaut. C'est la phtaléine le réactif à prendre pour éviter toute erreur systématique sur le pH du point d'équivalence. Il est regrettable que la précision de la mesure soit un peu plus faible qu'avec l'indicateur bicolore R.B.

2° Dosages effectués à la burette.

Nous avons ensuite déterminé la variation d'un dosage acidimétrique dont la prise d'essai est pesée en mesurant le réactif titrant non par pesée mais en effectuant la lecture du volume sur la burette de 50 cm³ précédemment étudiée.

Tous les dosages ont été répétés 50 fois. Les lectures ont été faites à une 1/2 division et ramenées à 20 g. d'acide sulfurique.

Acide sulfurique N/10 20 g - Soude N/10 - Phtaléine du phénol

$$n = 50$$

$$\text{Intervalle} : 19,97 - 20,11$$

$$m' = 20,02$$

$$\Sigma d^2 = 0,0642$$

$$\sigma'^2 = \frac{\Sigma d^2}{n-1} = 0,0013$$

$$\sigma' = 0,034 \quad E = \frac{\sigma'}{\sqrt{n}} = 0,0048$$

$$V.100 = \frac{\sigma'}{m'} . 100 = 0,16983$$

Acide acétique N/10 20 g - Soude N/10 - Phtaléine du phénol.

$$n = 50$$

$$\text{Intervalle : } 20,01 - 20,36$$

$$m' = 20,24$$

$$\sum d^2 = 0,1621$$

$$\sigma^2 = \frac{\sum d^2}{n-1} = 0,0033 \quad \sigma' = 0,056 \quad E = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = 0,008$$

$$V.100 = \frac{\sigma'}{m'} \cdot 100 = 0,27667$$

Si l'on se reporte aux dosages effectués par pesée et si l'on confond les poids de liqueur titrée et les volumes, on peut rapprocher les variances d'une part du volume délivré par la burette de 50 cm³ qui est constante, quel que soit ce volume, d'autre part du dosage par pesée et enfin du dosage par mesure du volume à la burette.

Dans le cas du dosage de l'acide sulfurique, ajoutons la variance de la burette à la variance du dosage pesé, on obtient $0,000689 + 0,000382 = 0,001071$. Cette valeur est voisine de la variance du dosage à la burette, 0,0013.

En comparant les résultats obtenus avec l'acide acétique, on a $0,000689 + 0,000422 = 0,001111$, résultat fort éloigné de la variance obtenue au cours du dosage, 0,0033.

Il en résulte qu'on ne peut conclure d'une façon générale.

Tout ce que l'on peut affirmer c'est que l'écart-type a augmenté considérablement en faisant la lecture à la burette il passe de 0,019 à 0,034 pour l'acide sulfurique et de 0,020 à 0,056 pour l'acide acétique en se servant de la phtaléine.

Influence de la dilution.

Des séries de 50 dosages ont été effectuées avec des solutions N, N/10, N/50, N/100 soit d'acide sulfurique, soit d'acide acétique en présence de phtaléine.

Les prises ont été effectuées par pesée, les dosages par lecture de la burette avec de la soude de titres équivalents. Les lectures ont été ramenées à 20 g de prise d'essai.

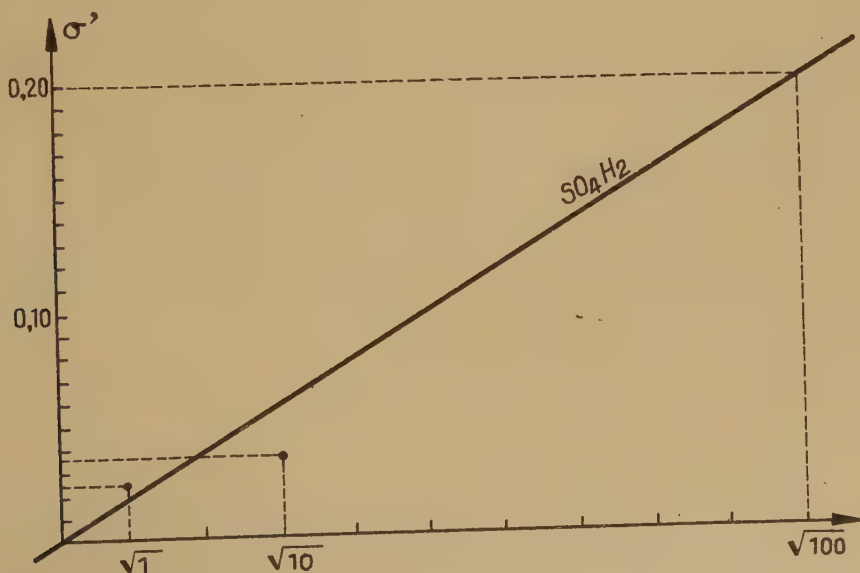
Acide sulfurique 20 g - Phtaléine

Titre	m'	σ^2	σ'	E	V. 100
N	19,41	0,0006	0,024	0,0034	0,1236
N/10	20,02	0,0012	0,034	0,0048	0,1696
N/100	17,80	0,037	0,192	0,0274	1,0786

Acide acétique 20 g - Phtaléine

Titre	m'	σ^2	σ'	E	V. 100
N	19,94	0,0017	0,041	0,0058	0,2056
N/10	20,24	0,0033	0,056	0,008	0,2575
	20,19	0,0029	0,052	0,0074	0,2575
N/50	16,73 ?	0,0034 ?	0,058 ?	0,0082 ?	0,3466 ?
N/100	appréciation du virage impossible.				

Si l'on considère les essais sur l'acide sulfurique l'erreur pour N/100 est environ 10 fois l'erreur pour N/1.



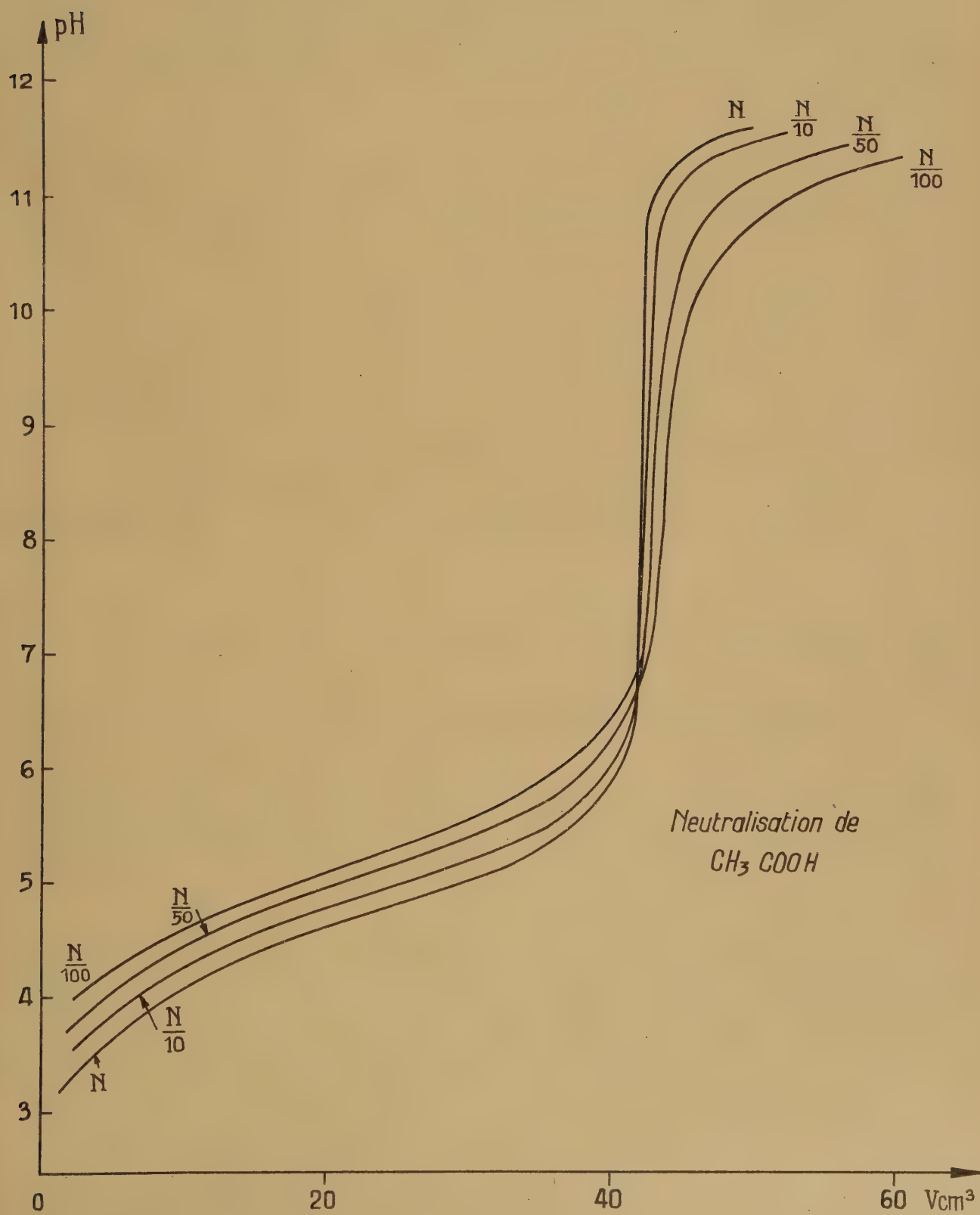
En portant sur un graphique σ' en fonction de $\sqrt{1}$, $\sqrt{10}$, $\sqrt{100}$ les points se situent très approximativement sur une droite. On peut donc admettre que l'écart-type σ' est approximativement proportionnel à la racine carrée de l'inverse de la concentration. On peut dire encore que la précision est proportionnelle à la racine carrée de la concentration, ou inversement proportionnelle à la racine carrée de la dilution.

L'intervalle de probabilité pour $\alpha = 0,02$ d'un dosage d'acide sulfurique passe de $\pm 2,32 \times 0,024$ soit $\pm 0,06$ à $2,32 \times 0,192$ ou $\pm 0,4$ et l'erreur sur la moyenne de 4 dosages s'élève de $\pm 0,012$ à $\pm 0,095$. A partir de la dilution N/50 l'appréciation du virage entraîne une incertitude notable.

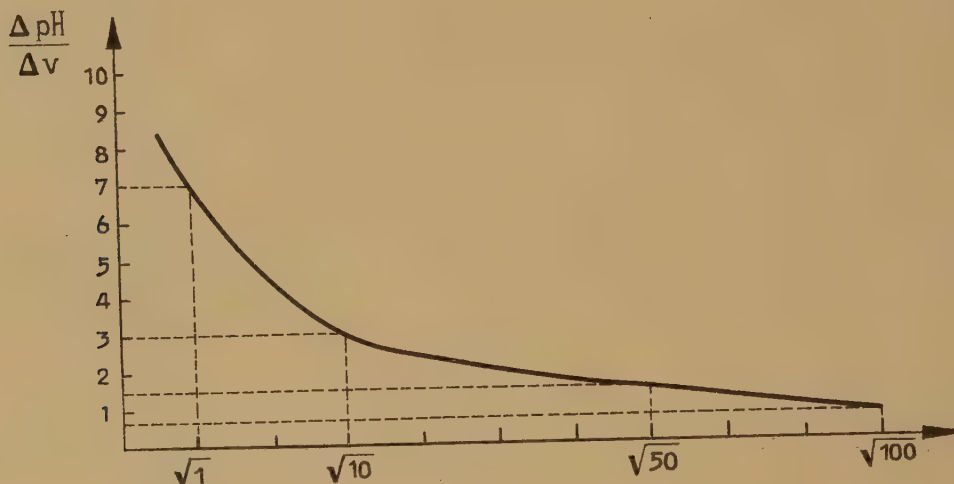
En ce qui concerne l'acide acétique cette erreur est déjà de $\frac{0,14}{20}$ soit 0,7 % à N/10. Cette valeur montre qu'il faut apporter toute son attention aux solutions diluées d'acides faibles.

Nous avons établi potentiométriquement les courbes de neutralisation de solutions N, N/10, N/50, N/100. Dans la partie rectiligne on trouve les variations suivantes :

Concentration	Intervalle de pH	Volume versé Δv en cm ³	$\frac{\Delta pH}{\Delta v}$	$\frac{\Delta v}{\Delta pH}$	virage complet de la phtaléine en cm ³ environ
N	7 - 10,6	0,5	7	0,14	0,2
N/10	6,9 - 10,5	1,5	3	0,42	0,5
N/50	7,2 - 10,5	2,5	1,3	0,76	1,3
N/100	7 - 10,5	4,5	0,8	1,28	2



La variation de pH entraînée par une affusion de 1 cm^3 est beaucoup plus faible aux grandes dilutions. D'après Clark (Glasstone Electrochimie des solutions Alcan Paris p.246) L'intervalle de virage de la phtaléine est de 8,3 à 10; Par conséquent pour faire le virage complet il suffit de $0,2 \text{ cm}^3$ en solution N alors qu'en solution N/100 il en faut 2. Plus le coefficient angulaire $\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta v}$ est grand plus la précision est grande.



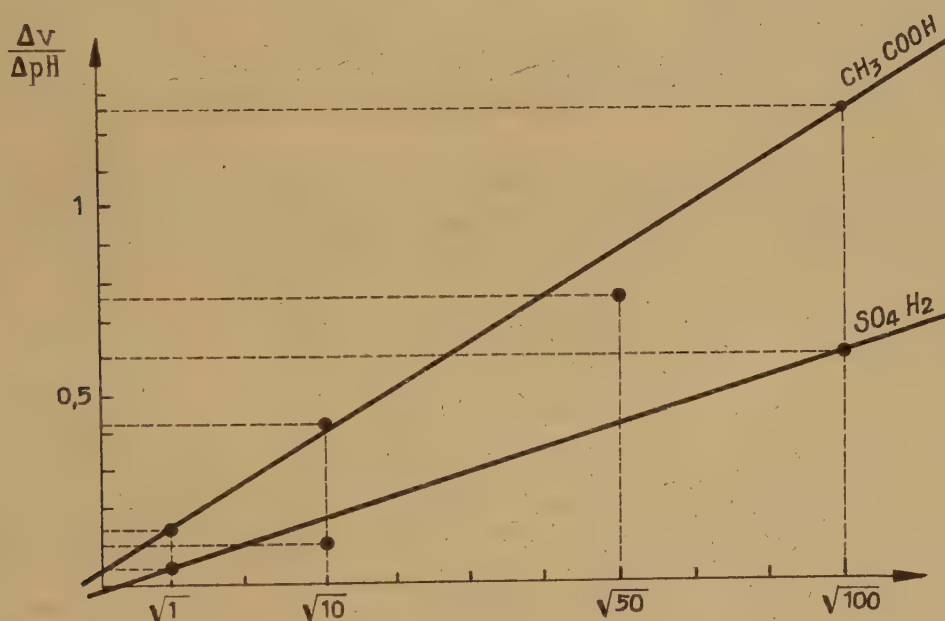
Il en résulte que l'appréciation de la teinte rose fin de dosage s'échelonne sur des volumes de valeurs très dispersées.

Si l'on porte sur un graphique les valeurs de l'inverse du coefficient angulaire en fonction de $\sqrt{1}$, $\sqrt{10}$, $\sqrt{100}$, on obtient sensiblement une droite tout comme nous l'avons vu précédemment pour σ' avec l'acide sulfurique. Ce fait montre la relation étroite qui unit l'écart-type σ' à la pente de la tangente au point d'inflexion de la courbe de neutralisation.

Nous avons d'autre part enregistré les courbes de neutralisation d'acide sulfurique N, N/10, et N/100. On a obtenu dans la partie rectiligne au voisinage du point d'inflexion :

Concentration	Intervalle de pH	Volume versé Δv en cm ³	$\frac{\Delta pH}{\Delta v}$	$\frac{\Delta v}{\Delta pH}$
N	5 - 11,6	0,25 env.	26,4	0,04
N/10	5 - 10	0,5 "	10	0,1
N/100	4,5 - 9,6	3 "	1,7	0,59

La droite relative à l'acide sulfurique montre que, comme avec l'acide acétique l'inverse du coefficient angulaire est proportionnel à la racine carrée de l'inverse de la concentration.



En définitive il semble donc convenable d'admettre que la précision est inversement proportionnelle à la racine carrée de la dilution. Une dilution de 100 fois diminue la précision de 10 fois.

Influence de l'indicateur

On peut se demander s'il n'est pas indifférent de se servir d'un indicateur coloré dans un sens ou dans l'autre. Il semble que l'oeil n'apprécie pas de la même façon une variation de teinte. Cela apparaît particulièrement avec la phthaléine du phénol. Aussi avons nous titré une prise d'essai de soude N/10 avec de l'acide sulfurique N/10 en faisant les lectures à la burette.

Soude N/10 20 g - Acide sulfurique N/10 - Phtaléine du phénol

$$n = 50$$

$$\text{Intervalle} : 20,14 - 20,34$$

$$m' = 20,21$$

$$\Sigma d^2 = 0,0878$$

$$\sigma'^2 = \frac{\Sigma d^2}{n-1} = 0,0017$$

$$\sigma' = 0,041$$

$$E = \frac{\sigma'}{\sqrt{n}} = 0,0058$$

$$V.100 = \frac{\sigma'}{m'} .100 = 0,2028$$

Si nous comparons au dosage de l'acide sulfurique N/10 par de la soude N/10 nous trouvons des valeurs équivalentes de σ' , 0,034 pour l'acide à titrer, 0,041 pour la base à titrer.

Par conséquent tout au moins jusqu'aux dilutions N/10, il n'apparaît pas, avec la phtaléine, de différence marquante contrairement à ce que l'on pourrait croire.

Nous avons ensuite cherché si la nature de l'indicateur avait une importance. Nous avons fait des essais, toujours par séries de 50 dosages, avec la phtaléine, l'alizarine, l'hélianthine, l'indicateur R.B.

Acide sulfurique par la soude

Titre	Indicateur	m'	σ'^2	σ'	E	V. 100
N/100	Phtaléine	17,10	0,037	0,192	0,016	1,1228
	Hélianthine	16,14	0,0097	0,098	0,014	0,5975
	R.B.	16,58	0,0070	0,083	0,011	0,5006

Soude par l'acide sulfurique

Titre	Indicateur	m'	σ'^2	σ'	E	V. 100
N/10	Phtaléine	20,21	0,0017	0,041	0,0058	0,2028
	Hélianthine	20,52	0,0017	0,041	0,0058	0,1998
	Alizarine	20,27	0,00047	0,021	0,003	0,1036
	R.B.	20,43	0,0011	0,033	0,0047	0,1615
N/100	Hélianthine	20,88	0,00164	0,040	0,0059	0,1915
	R.B.	20,69	0,0023	0,047	0,0069	0,2271

Aux grandes dilutions, telles que N/100 il apparaît que l'on doit préférer l'hélianthine ou l'indicateur R.B. à la phtaléine. En acidimétrie l'indicateur R.B. présente peut-être un léger avantage sur l'hélianthine. En alcalimétrie, la phtaléine, l'hélianthine et l'indicateur R.B. sont voisins.

A la dilution N/10 et en alcalimétrie l'alizarine paraît venir en tête, vient ensuite l'indicateur R.B.

MANGANIMETRIE

Nous avons répété 50 fois le dosage d'une solution de sulfate ferreux ammoniacal en solution N/10. Les prises d'essai effectuées avec une pipette de 20 cm³ ont été mesurées et les volumes de permanganate lus à la burette de 50 cm³.

On a obtenu les résultats suivants :

$$n = 50$$

$$\text{Intervalle : } 19,48 - 19,62$$

$$m' = 19,53$$

$$\sum d^2 = 0,0686$$

$$\sigma'^2 = \frac{\sum d^2}{n-1} = 0,0014$$

$$\sigma' = 0,036$$

$$E = \frac{\sigma'}{\sqrt{n}} = 0,0052$$

$$V.100 = \frac{\sigma'}{m'} .100 = 0,1843$$

La précision est tout à fait comparable à celle du dosage d'un acide fort N/10. Pour l'acide sulfurique N/10 on a obtenu en effet pour la valeur 0,034.

IODOMETRIE

Les essais ont été faits sur des solutions N/10, N/50 en titrant à la burette avec des solutions de thiosulfate de titre voisin et en ajoutant à chaque opération de chaque série le même nombre de gouttes d'empois d'amidon vers la fin du dosage.

Chaque série comporte 50 dosages. Les prises de 20 cm³ ont été pesées et les résultats ramenés comme toujours à 20 g.

Titre	m'	σ'^2	σ'	E	V. 100
N/10	19,17	0,0018	0,044	0,0062	0,2295
N/50	19,25	0,0036	0,059	0,0084	0,3064

La précision est du même ordre de grandeur que celle de l'acide sulfurique mais paraît cependant un peu inférieure.

BROMOMETRIE

Une solution de phénol dans l'eau est préparée avec environ 2 g de phénol dans un litre d'eau.

Les prises d'essai de 10 cm³ sont pesées dans des fioles coniques à bouchon rodé. On ajoute bromure bromate 20 cm³, acide sulfurique au 1/10 10 cm³. On agite doucement 2 minutes. On introduit 10 cm³ de solution d'iodure de potassium à 10 %, puis après libération de l'iode on titre au thiosulfate N/10.

Les essais sont répétés 50 fois. On ramène les volumes lus de thiosulfate à 10 g de solution de phénol.

$$n = 50$$

$$\text{Intervalle : } 7,34 - 7,55$$

$$m' = 7,38$$

$$\Sigma d^2 = 0,1928$$

$$\sigma'^2 = \frac{\Sigma d^2}{n-1} = 0,0039$$

$$\sigma' = 0,061$$

$$E = \frac{\sigma'}{\sqrt{n}} = 0,0087$$

$$V.100 = \frac{\sigma'}{m'} .100 = 0,8265$$

La précision est inférieure, comme il fallait s'y attendre, à une iodométrie simple. Le coefficient de variation est de l'ordre de 0,8 alors qu'en iodométrie il est de l'ordre de 0,23 en N/10.

DOSAGE DES CHLORURES PAR ARGENTIMETRIE

Dosage en retour par Charpentier-Volhard au Sulfocyanate d'ammonium

On part d'une solution de ClNa à 5,8410 g pour 2 litres. Les prises d'essai de 20 cm³ sont pesées, on verse à la pipette 10 cm³ de nitrate d'argent N/10 et on titre en retour par une solution N/10 de sulfocyanate. On ramène à 20 g les volumes de nitrate d'argent consommés.

$$n = 50$$

$$\text{Intervalle : } 9,94 - 10,35$$

$$m' = 10,08$$

$$\sum d^2 = 0,3850$$

$$\sigma'^2 = \frac{\sum d^2}{n-1} = 0,0078 \quad \sigma' = 0,087 \quad E = \frac{\sigma'}{\sqrt{n}} = 0,012$$

$$V.100 = \frac{\sigma'}{m'} .100 = 0,8630$$

La précision est un peu moins bonne que dans l'opération suivante. Le dosage en retour introduit une dispersion due à la mesure du nitrate d'argent de la pipette.

Afin de voir quelle perte de précision pouvait introduire le dosage en retour nous avons effectué le titrage de 10 cm³ de nitrate d'argent pesés, par le sulfocyanate. On a obtenu :

$$n = 50$$

$$\text{Intervalle : } 9,82 - 9,93$$

$$m' = 9,89$$

$$\sum d^2 = 0,0910$$

$$\sigma'^2 = \frac{\sum d^2}{n-1} = 0,0018 \quad \sigma' = 0,42 \quad E = \frac{\sigma'}{\sqrt{n}} = 0,006$$

$$V.100 = \frac{\sigma'}{m'} .100 = 0,4246$$

La précision est environ le double de celle de la méthode de Charpentier-Volhard, soit, pour $\alpha = 0,02$, un peu moins de 1 pour cent.

Dosage par potentiel repéré.

Cette méthode utilisée par R. LEVY (8), pour les microdosages de chlore dans les molécules organiques est exécutée de la façon suivante. Dans les conditions du dosage après destruction de la matière organique à la bombe avec le bioxyde de sodium, on mélange des quantités équivalentes de chlorure et de nitrate d'argent. On repère sur un potentiomètre le potentiel pris par l'électrode d'argent. Lors du dosage on verse le nitrate d'argent et on s'arrête lorsque le potentiel reprend la valeur repérée. La fin du dosage est décélée par le retour au zéro de l'aiguille d'un milliampéremètre. Cette technique s'utilise en solutions N/100, N/250 et même N/500.

Les essais sont répétés 50 fois. On prélève 10 cm³ à chaque essai, on pèse et ramène les volumes lus sur une burette à 10 g.

Chlorure de sodium N/100 - Nitrate d'argent N/100

n = 50 Intervalle : 9,85 - 10,05

$$m' = 10,01 \qquad \Sigma d^2 = 0,0804$$

$$\sigma'^2 = \frac{\Sigma d^2}{n-1} = 0,0016 \qquad \sigma' = 0,04 \qquad E = \frac{\sigma'}{\sqrt{n}} = 0,0059$$

$$V.100 = \frac{\sigma'}{m'} .100 = 0,3996$$

Chlorure de sodium N/250 - Nitrate d'argent N/250

n = 50 Intervalle : 9,65 - 10,05

$$m' = 9,91 \qquad \Sigma d^2 = 0,6597$$

$$\sigma'^2 = \frac{\Sigma d^2}{n-1} = 0,0134 \qquad \sigma' = 0,114 \qquad E = \frac{\sigma'}{\sqrt{n}} = 0,016$$

$$V.100 = \frac{\sigma'}{m'} .100 = 1,1503$$

Chlorure de sodium N/500 - Nitrate d'argent N/500

n = 50 Intervalle : 9,05 - 10,2

$$m' = 9,68 \qquad \Sigma d^2 = 6,3189$$

$$\sigma'^2 = \frac{\Sigma d^2}{n-1} = 0,1289 \qquad \sigma' = 0,126 \qquad E = \frac{\sigma'}{\sqrt{n}} = 0,018$$

$$V.100 = \frac{\sigma'}{m'} .100 = 1,3016$$

On voit qu'il y a relativement peu de perte de précision de N/250 à N/500. Pour $\alpha = 0,02$ l'erreur d'une mesure isolée est $\pm 0,126 \times 2,32$ soit environ $\pm 0,3$, ce qui entraîne une erreur relative d'environ 3 % pour 10 cm³ de liqueur titrée pour une mesure isolée au N/500.

La méthode par potentiel repéré paraît plus précise que la méthode de Charpentier-Volhard puisqu'en N/100 $\sigma' = 0,04$, alors qu'avec la méthode en retour $\sigma' = 0,087$ au N/10.

Dispersion du potentiel repéré.

Il nous a paru intéressant de voir quelle est la dispersion de potentiel obtenue lorsqu'on mesure en volume, dans les conditions du dosage, des quantités équivalentes de chlorure et de nitrate d'argent. Les mesures de potentiel ont été réalisées avec un potentiomètre de précision dont l'équilibre est décelé par un oeil cathodique. Les mesures sont exprimées en volts. On a opéré avec des solutions N/250.

$$n = 50$$

$$\text{Intervalle : } 0,252 - 0,263$$

$$m' = 0,257$$

$$\Sigma d^2 = 0,000457$$

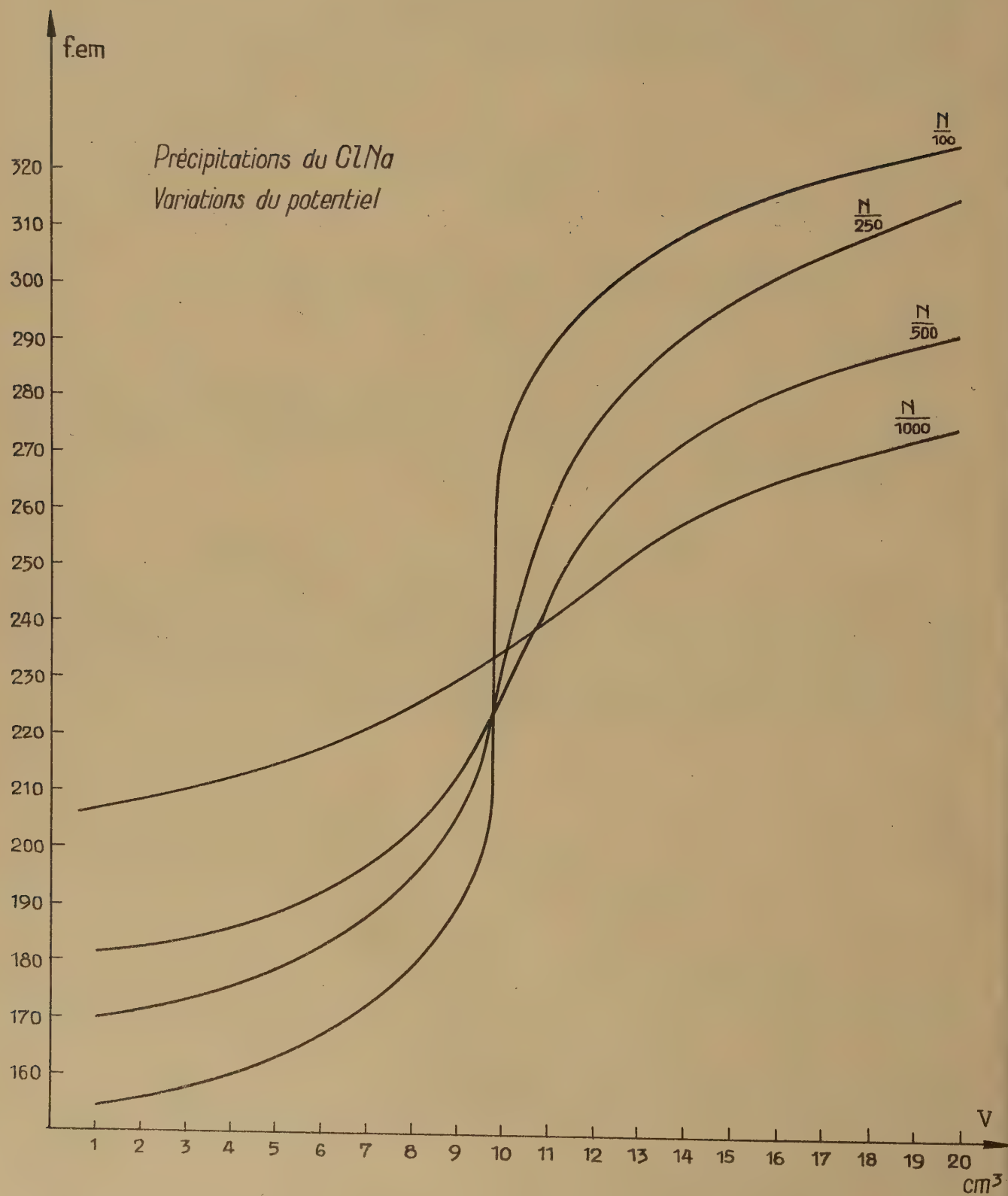
$$\sigma'^2 = \frac{\Sigma d^2}{n-1} = 0,000009 \quad \sigma' = 0,003 \quad E = \frac{\sigma'}{\sqrt{n}} = 0,004$$

$$V.100 = \frac{\sigma}{m'} .100 = 1,1673$$

Avec $\alpha = 0,02$ la marge d'incertitude est $0,003 \times 2,32 = 0,007$. De sorte que l'on a $0,257 \pm 0,007$ soit une erreur un peu inférieure à 3 %. Ceci prouve que la principale cause d'erreur accidentelle de la méthode par potentiel repéré provient de l'incertitude sur le potentiel.

Courbes des potentiels en fonction de la concentration.

A titre indicatif nous donnons les variations de potentiel que nous avons obtenues au cours de la précipitation par du nitrate d'argent de solutions N/100, N/250, N/500 et N/1000. En N/100 l'inflexion est très bien marquée, elle est fortement atténuée mais utilisable en N/500 alors qu'en N/1000 le volume à verser prend pour une variation de potentiel donné une valeur trop grande pour être utilisable avec une précision convenable.



Dosage d'une solution d'iodure de potassium par la méthode de Fejans.

On a prélevé 50 prises d'essai de 10 cm³ que l'on a pesées, contenant 8 g d'iodure par litre. On ajoute de l'éosinate de sodium en milieu acétique et on verse NO₃Ag N/20 jusqu'à obtention d'un précipité rose violacé. Les essais sont faits dans les mêmes conditions soit 1 cm³ d'éosinate et 1 cm³ d'acide acétique.

Iodure de potassium N/20 - NO₃Ag N/20 - Eosinate de sodium.

$$n = 50$$

$$\text{Intervalle } 9,89 - 10,15$$

$$m' = 9,96$$

$$\Sigma d^2 = 0,1827$$

$$\sigma^2 = \frac{\Sigma d^2}{n-1} = 0,0036 \quad \sigma = 0,06 \quad E = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = 0,0085$$

$$V.100 = \frac{\sigma}{m'} . 100 = 0,602$$

La précision est un peu supérieure mais du même ordre de grandeur que par la méthode de Charpentier-Volhard.

OPERATIONS ANALYTIQUES DIVERSES

Nous avons étudié d'une part l'extraction par un solvant organique et d'autre part l'entraînement à la vapeur d'eau.

Extraction par un solvant.

Une prise d'essai pesée de salicylate de sodium voisine de 0,5 g est dissoute dans 10 cm³ d'eau distillée. On ajoute 10 cm³ d'acide chlorhydrique au 1/10. On extrait trois fois avec 10 cm³ d'éther chaque fois, dans une ampoule à décantation. On évapore l'éther et on pèse le résidu. On ramène à 5 g. Notons qu'il ne s'agit pas d'étudier une erreur systématique due à une extraction insuffisante, mais d'étudier la dispersion des résultats obtenus. Nous nous sommes limités à trois extractions successives, au dessous de l'extraction totale.

$n = 50$ Intervalle : 0,4108 - 0,4675

$m' = 0,4349$

$\Sigma d^2 = 0,0100$

$$\sigma'^2 = \frac{\Sigma d^2}{n-1} = 0,0002 \quad \sigma' = 0,014 \quad E = \frac{\sigma'}{\sqrt{n}} = 0,0024$$

$$V.100 = \frac{\sigma'}{m'} .100 = 3,19$$

Dans les conditions dans lesquelles nous avons opéré c'est-à-dire extraction incomplète l'influence de petites causes dues au hasard est considérable. Un petit changement dans l'exécution entraîne soit un défaut notable dans la masse extraite soit une extraction plus poussée.

Il faut donc, pour éviter l'influence des causes extérieures, répéter assez largement le nombre des extractions afin d'annuler le plus possible les écarts par défaut, les écarts par excès n'étant pas alors susceptibles de se produire.

Entraînement à la vapeur d'eau.

Une prise d'essai de 5 cm³ d'ammoniaque N/10 est pesée et introduite dans un appareil à entraînement entièrement en verre et muni de joints rodés.

On entraîne et titre au fur et à mesure par SO₄H₂ N/10 en présence d'indicateur R.B.

L'essai est répété 50 fois. On ramène à 5 g de solution d'ammoniaque.

$n = 50$

Intervalle : 4,46 - 4,69

$m' = 4,58$

$\Sigma d^2 = 0,1499$

$$\sigma'^2 = \frac{\Sigma d^2}{n-1} = 0,0029 \quad \sigma' = 0,053 \quad E = \frac{\sigma'}{\sqrt{n}} = 0,0075$$

$$V.100 = \frac{\sigma'}{m'} .100 = 1,1572$$

L'examen de la valeur obtenue pour l'écart-type donne, avec $\alpha = 0,02$, pour la valeur obtenue, les limites $4,58 \pm 0,053 \times 2,32$ c'est-à-dire $4,58 \pm 0,12$.

L'écart d'une mesure isolée ne dépasse pas 0,1 centimètre cube 98 fois sur 100.

Un essai de mesure directe de 10 cm³ d'ammoniaque N/10 par de l'acide sulfurique N/10 en présence d'indicateur R.B. donne les valeurs suivantes ramenées à 10 g de solution.

$$n = 50$$

$$\text{Intervalle : } 9,56 - 9,69$$

$$m' = 9,64$$

$$\Sigma d^2 = 0,0879$$

$$\sigma'^2 = \frac{\Sigma d^2}{n-1} = 0,001793 \quad \sigma' = 0,041 \quad E = \frac{\sigma'}{\sqrt{n}} = 0,0058$$

$$V.100 = \frac{\sigma'}{m'} .100 = 0,4253$$

La précision est un peu supérieure à celle du dosage après entraînement à la vapeur, l'écart-type est un peu plus faible. L'entraînement à la vapeur, réalisé dans un appareil bien étanche, n'entraîne donc pas une baisse trop importante de la précision.

Dosage volumétrique du calcium.

Prise d'essai : 10 cm³ sont pesés. On verse 2 gouttes de rouge de méthyle. On ajoute 10 gouttes d'acide acétique cristallisable et porte à l'ébullition. 10 cm³ de solution d'oxalate d'ammonium à 4 % sont ajoutés et on refroidit brusquement. On filtre, lave le filtre et la fiole avec au moins 100 cm³ d'eau. On recueille le précipité dans une seconde fiole à l'aide d'un jet de pissette. On lave le filtre avec 20 cm³ de SO₄H₂ à 20 % puis avec de l'eau. On porte la solution au bain marie bouillant et titre à chaud à l'aide de MnO₄K N/10.

On ramène les résultats à 10 g de solution, en g de calcium.

$$n = 50$$

$$\text{Intervalle : } 0,0209 - 0,0213$$

$$m' = 0,0210$$

$$\Sigma d^2 = 0,00000065$$

$$\sigma'^2 = \frac{\Sigma d^2}{n-1} = 65 \times 10^{-8} \quad \sigma' = 0,000101 \quad E = \frac{\sigma'}{\sqrt{n}} = 0,000014$$

$$V.100 = \frac{\sigma'}{m'} .100 = 0,47$$

En se reportant au dosage pondéral décrit ci-après on voit que pour des prises d'essais faibles la dispersion, c'est-à-dire la précision est plus faible par manganimétrie que par les méthodes pondérales.

Dosages pondéraux.

Dosage du magnésium, dans une prise d'essai petite, à l'état de pyrophosphate. 5 cm³ d'une solution de sulfate de magnésium à 10,5 g par litre sont alcalinisés par de l'ammoniaque, on ajoute 2 g de chlorure d'ammonium et 20 cm³ de phosphate de sodium (10 g dans 50 cm³). On laisse reposer. On filtre sur filtre sans cendres, décante le liquide et ajoute au filtrat du phosphate de sodium pour vérifier le précipité. On lave le précipité par décantation avec de

l'ammoniaque 3/N jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par le nitrate d'argent en milieu nitrique. On sèche à l'étuve à 100°. On tare le creuset, sépare le filtre du précipité. On calcine d'abord le filtre et laisse refroidir. On ajoute 2 gouttes de NO_3H et calcine jusqu'à cendres blanches. Après refroidissement on remet le précipité à calciner, on porte au rouge pendant 1/2 heure et on pèse.

Voici les résultats :

$$n = 50 \quad \text{Intervalle : } 0,00475 - 0,00547$$

$$m' = 0,0049 \quad \Sigma d^2 = 0,00000113$$

$$\sigma'^2 = \frac{\Sigma d^2}{n-1} = 0,00000002 \quad \sigma' = 0,0001 \quad E = \frac{\sigma'}{\sqrt{n}} = 0,000014$$

$$V.100 = \frac{\sigma'}{m'} .100 = 2,04$$

Les résultats se trouvent, à raison de 98 %, dans les limites $0,00494 \text{ g} \pm 0,0001 \times 2,32$ ou $0,00494 \text{ g} \pm 0,000232$, soit un écart de 2,3/10 de milligramme pour une valeur de 5 mg de magnésium.

Dans le contrôle des médicaments on a souvent à titrer ainsi de petites quantités de magnésium. Il était intéressant de connaître la précision de ce dosage.

Dosage pondéral du calcium en sulfate de calcium dans une prise d'essai faible.

Environ 0,5 de gluconate de calcium sont dissous dans 200 cm³ d'eau distillée. On ajoute quelques gouttes de rouge de méthyle et 10 gouttes d'acide acétique concentré puis 20 cm³ d'oxalate d'ammonium à 4 %. On laisse reposer pendant une heure et filtre en décantant. On lave le précipité avec de l'eau distillée. Le précipité est séché. On tare le creuset. On calcine d'abord le papier filtre puis le précipité et ajoute après refroidissement un excès de SO_4H_2 au 10e. On évapore au bain-marie jusqu'à siccité. On calcine doucement jusqu'à disparition des fumées blanches. On calcine encore 30 minutes à plein feu. On laisse refroidir et on pèse le sulfate de calcium.

Les résultats ont été ramenés à 0,5 g de prise d'essai.

$$n = 50 \quad \text{Intervalle : } 0,0396 - 0,0415$$

$$m' = 0,0408 \quad \Sigma d^2 = 0,00000989$$

$$\sigma'^2 = \frac{\Sigma d^2}{n-1} = 0,00000019 \quad \sigma' = 0,00043 \quad E = \frac{\sigma'}{\sqrt{n}} = 0,00006$$

$$V.100 = \frac{\sigma'}{m'} .100 = 1,02$$

Les limites pour $\alpha = 0,02$ sont $0,0408 \pm 0,00043 \times 2,32$ ou $0,0408 \pm 0,001$ soit 1 mg pour 40 mg.

ANALYSES COMPLEXES

Les études qui suivent sont relatives à des techniques plus ou moins complexes faisant intervenir plusieurs opérations successives.

Dosage colorimétrique du fer en sulfocyanate ferrique.

Une solution de fer renfermant $0,0000124$ g par cm^3 est préparée. On prélève 1 cm^3 à chaque prise. On pèse la prise et on ajoute la même quantité de sulfocyanate d'ammonium.

D'autre part on constitue une gamme étalon avec $0,5 \text{ cm}^3$, 1 cm^3 , $1,5 \text{ cm}^3$, 2 cm^3 de solution ferrique correspondant à 5, 10, 15, 20 γ . L'étalonnage donne au photocolorimètre -Electro synthèse à lecture directe, écran 7, couleur vert-jaune, maximum d'absorption $\lambda = 540\mu$ - les valeurs 90, 80, 71 et 64.

Les 50 essais donnent les résultats suivants en ramenant à 1 g de prise d'essai.

$$\begin{aligned} n &= 50 & \text{Intervalle : } 75 - 77 \\ m' &= 75,76 & \Sigma d^2 = 27,9648 \\ \sigma'^2 &= \frac{\Sigma d^2}{n-1} = 0,559 & \sigma' = 0,704 & E = \frac{\sigma'}{\sqrt{n}} = 0,1 \\ & & v.100 = \frac{\sigma'}{m'} .100 = 0,92 \end{aligned}$$

Les lectures se répartissent à raison de 98 % dans les limites $75,76 \pm 0,704 \times 2,32$ soit $75,76 \pm 1,6$. Ce qui fait un écart de 1,6 divisions sur une lecture de 76 divisions.

En colorimétrie il est donc indispensable d'effectuer des essais en plusieurs exemplaires puisque l'erreur sur la moyenne est égale à $\frac{\sigma'}{\sqrt{n}}$. Cette technique qui se prête assez facilement au travail en série, gagne ainsi beaucoup en précision sans exiger un gros travail supplémentaire.

Dosage colorimétrique du phosphore par la méthode de MISSON-FLEURY (9)

Technique.- L'addition, en milieu convenable, à une solution de phosphate, d'une solution nitro-vanado-molybdique (MISSON) provoque une coloration jaune intense très sensible et très stable qui se prête à un dosage colorimétrique de l'ion PO_4 .

On mélange des volumes égaux de solution phosphorique et de réactif nitro-vanado-molybdique. On laisse la coloration se développer complètement (5 à 7 minutes au plus pour $t = 20^\circ$) et on procède à la mesure.

On prépare une solution à raison de 2 g environ pour 100 cm^3 que l'on dilue 100 fois. On prélève 1 cm^3 de cette dilution, on pèse la prise et les déviations sont ramenées à 1 g de solution de phosphate. 1 cm^3 de cette solution renferme environ 0,000050 g de phosphore.

L'étalonnage se fait avec l'écran 1 de couleur violette de maximum d'absorption vers 420μ

On trouve	25 Y	50 Y	100 Y	150 Y	200 Y
	95	90	83	76	70

On obtient :

$n = 50$ Intervalle : 87 - 88

$m' = 87,44$ $\Sigma d^2 = 12,32$

$$\sigma'^2 = \frac{\Sigma d^2}{n-1} = 0,246 \quad \sigma' = 0,41 \quad E = \frac{\sigma'}{\sqrt{n}} = 0,058$$

$$V.100 = \frac{\sigma'}{m'} .100 = 0,47$$

La précision de ce dosage est meilleure que celle du précédent. Avec la probabilité $\sigma' = 0,02$ on obtient 98 % des lectures dans les limites $87,44 \pm 1$.

Des essais effectués sur du phytinate de calcium minéralisé avec du nitrate de zinc et de l'acide nitrique (10) ont donné des résultats analogues, à une division près, montrant que ce type de minéralisation n'introduisait aucune erreur supplémentaire.

Détermination d'un indice de saponification.

Les essais sont effectués suivant la méthode du CODEX sur de l'huile de foie de morue. Prises d'essai : 2 g environ. On a noté les valeurs des indices obtenus.

$$n = 45$$

$$\text{Intervalle : } 170 - 194$$

$$m' = 183$$

$$\sum d^2 = 1465$$

$$\sigma'^2 = \frac{\sum d^2}{n-1} = 33,29$$

$$\sigma' = 5,7$$

$$E = \frac{\sigma'}{\sqrt{n}} = 0,85$$

$$V.100 = \frac{\sigma'}{m'} . 100 = 3,11$$

98% des mesures sont entre les limites $183 \pm 5,7 \times 2,32$ ou 183 ± 13 et les 2/3 environ dans les limites $183 \pm 5,7$.

L'importance des écarts nous surprend grandement. La précision n'est pas grande.

Détermination d'un indice d'iode.

On opère suivant les indications du CODEX avec une prise d'huile de foie de morue voisine de 0,25 g et on suit la technique indiquée.

$$n = 50$$

$$\text{Intervalle : } 123 - 142$$

$$m' = 133,5$$

$$\sum d^2 = 1497,4$$

$$\sigma'^2 = \frac{\sum d^2}{n-1} = 30,5591$$

$$\sigma' = 5,47$$

$$E = \frac{\sigma'}{\sqrt{n}} = 0,78$$

$$V.100 = \frac{\sigma'}{m'} . 100 = 4,09$$

Les 2/3 environ des mesures se trouvent dans les limites $133,6 \pm 5,47$. 98% des mesures sont dans les limites $133,6 \pm 12,7$.

La précision est également faible.

Dosage d'iode organique.

Le matériel utilisé est constitué par un médicament organique l'iodopropionatsulfonate de sodium.

Une prise d'essai d'environ 0,25 g est dissoute dans un mélange de 10 cm³ de méthanol et de 10 cm³ d'une solution aqueuse de OHNa à 20%. Ajouter 2 g. de poudre de zinc et 0,5 g. d'alliage aluminium-nickel. Chauffer au bain-marie bouillant pendant 1 heure dans une fiole munie d'un réfrigérant à reflux. Laisser refroidir et décantier le liquide dans une fiole jaugée de 250 cm³. Laver le résidu par décantation à trois reprises avec 20 cm³ d'eau que l'on réunit au liquide. Neutraliser les liquides recueillis par addition de SO₄H₂ dilué en présence de phénolphthaléine et compléter le volume de 250 cm³ avec de l'eau distillée. Filtrer. Prélever 200 cm³ de filtrat dans une fiole jaugée de 250 cm³. Ajouter 10 cm³ de NO₃H dilué, 20 cm³ de NO₃Ag N/10 et compléter le volume de 250 cm³ avec de l'eau distillée. Filtrer. Prélever 200 cm³ de filtrat et titrer l'excès d'argent à l'aide de CNS NH₄ N/10 en présence de sulfate ferrique et d'ammonium.

On effectue parallèlement un essai sans produit en utilisant les mêmes quantités de réactifs.

On calcule l'iode pour 100 g de produit.

$$n = 50$$

$$\text{Intervalle} : 43 \% - 48 \%$$

$$m' = 46,75$$

$$\sum d^2 = 66,6458$$

$$\sigma^2 = \frac{\sum d^2}{n-1} = 1,3601$$

$$\sigma' = 1,1544$$

$$E = \frac{\sigma'}{\sqrt{n}} = 0,1649$$

$$v.100 = \frac{\sigma}{m'} . 100 = 2,4694$$

Pour $\alpha = 0,02$, 98 % des mesures sont comprises dans les limites $46,76 \pm 2,32 \times 1,1544$ ou $46,76 \pm 2,68$.

La précision de ce dosage, qui fait intervenir un grand nombre d'opérations n'est que de quelques pour cent.

Dosage du pyramidon par la méthode de SCHULEK. (11)

On prépare une solution avec 3 g de pyramidon dans 1000 cm³. Les prises d'essais de 10 cm³ sont ensuite pesées. On dilue avec 100 cm³ d'eau distillée. On ajoute 25 cm³ de soude N/10 et rapidement on verse 25 cm³ de permanganate N/10. Aussitôt on ajoute 2 g d'iodure de potassium et 10 cm³ d'acide sulfurique à 50 %. On titre l'iode libéré avec du thiosulfate N/10.

Les résultats sont donnés en grammes de pyramidon et ramenés à 10 g de solution.

n = 50

Intervalle : 0,0295 - 0,0307

m' = 0,0295

$\Sigma d^2 = 0,00002591$

$$\sigma'^2 = \frac{\Sigma d^2}{n-1} = 0,0000005 \quad \sigma' = 0,0002 \quad E = \frac{\sigma'}{\sqrt{n}} = 0,000028$$

$$V.100 = \frac{\sigma'}{m'} . 100 = 0,6779$$

Avec la probabilité $\alpha = 0,02$, 98 % des mesures se placent dans les limites $0,0295 \pm 0,0002 \times 2,32 = 0,0295 \pm 0,00046$, soit une précision de 1,5 %.

Dosage de la phénacétine, du pyramidon et de la caféine, en mélange, par la méthode de Melle PINGUET et L. DOMANGE (12)

On part du mélange médicamenteux suivant, parfaitement homogénéisé.

Phénacétine 0,25 g

Pyramidon 0,15 g

Caféine 0,05 g

0,45 g

Les techniques suivies sont les suivantes :

Phénacétine.

Une prise d'essai d'environ 0,45 g est traitée à l'ébullition pendant quelques secondes par 20 cm³ de solution aqueuse de phénacétine à demi-saturation. On laisse reposer pendant 12 heures, dans un récipient couvert. On filtre, on lave le filtre avec de l'eau saturée de phénacétine puis avec quelques gouttes d'eau. On laisse sécher puis on épuise avec de l'alcool à 95°. L'alcool est recueilli dans un cristalliseur taré et évaporé au bain-marie. On pèse le résidu.

Pyramidon

On opère sur le liquide provenant de la séparation et du lavage de la phénacétine. On verse ce liquide dans un ballon jaugé de 100 cm³, on complète à 100 cm³ avec de l'eau distillée.

On prélève 25 cm³ de cette dilution que l'on verse dans un vase conique de 350 cm³; on ajoute 200 cm³ d'eau, 25 cm³ de soude N/10 et rapidement 25 cm³ de

MnO_4K N/10. dès que l'addition de permanganate est terminée on ajoute 2 g de IK et 10 cm^3 de SO_4H_2 à 50 %. On titre en retour l'iode libéré par $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ N/10.

Caféine.

Une prise d'essai de 0,45 g environ est traitée par 20 cm^3 d'eau bouillante. Après refroidissement on filtre. On lave plusieurs fois à l'eau froide. On réunit les liqueurs aqueuses auxquelles on ajoute XII gouttes de ClH et d'iodomercurate de potassium (NESSLER A) pour précipiter le pyramidon jusqu'à cessation du précipité. On filtre avec plusieurs heures de repos puis lave le précipité à l'eau distillée additionnée d'un peu de ClH. On joint les eaux de lavage au filtrat. Le liquide limpide obtenu, ne précipitant plus par l'iodomercurate de potassium est soumis à l'action d'un courant de SH_2 pour éliminer l'excès de mercure. On filtre. Dans le filtrat on chasse SH_2 par ébullition. Lorsque toute odeur a disparu on ajoute 1 cm^3 de ClH et on fait bouillir à reflux pendant une heure pour hydrolyser la petite quantité de phénacétine passée en solution au début du dosage. Après refroidissement on transvase dans un appareil à perforation par CHCl_3 . On épuise pendant 8 heures; on évapore la solution chloroformique dans un cristalliseur taré. On pèse le résidu qui est constitué par des aiguilles de caféine.

Les résultats sont rassemblés ci-dessous. Tous les résultats sont ramenés à 0,45 g du mélange.

Phénacétine.

$$n = 50 \quad \text{Intervalle : } 0,2276 - 0,2456$$

$$m' = 0,235 \quad \Sigma d^2 = 0,0040742$$

$$\sigma'^2 = \frac{\Sigma d^2}{n-1} = 0,00008 \quad \sigma' = 0,0088 \quad E = \frac{\sigma'}{\sqrt{n}} = 0,0012$$

$$V.100 = \frac{\sigma'}{m'} .100 = 3,7383$$

Avec $\alpha = 0,02$, 98 % des mesures se trouvent dans les limites $0,235 \pm 0,020$ soit une précision d'environ 8 %.

Pyramidon.

$$n = 50$$

$$\text{Intervalle : } 0,143 - 0,169$$

$$m' = 0,152$$

$$\sum d^2 = 0,00093$$

$$\sigma'^2 = \frac{\sum d^2}{n-1} = 0,000018 \quad \sigma' = 0,0042 \quad E = \frac{\sigma'}{\sqrt{n}} = 0,0006$$

$$V.100 = \frac{\sigma'}{m'} .100 = 2,7631$$

Les limites pour $\alpha = 0,02$ sont $0,152 \pm 0,0097$ soit une précision d'environ 6 %.

Caféine.

$$n = 50$$

$$\text{Intervalle : } 0,0436 - 0,0523$$

$$m' = 0,0467$$

$$\sum d^2 = 0,0001577$$

$$\sigma'^2 = \frac{\sum d^2}{n-1} = 0,000003 \quad \sigma' = 0,0010 \quad E = \frac{\sigma'}{\sqrt{n}} = 0,00014$$

$$V.100 = \frac{\sigma'}{m'} .100 = 2,14$$

Les limites pour $\alpha = 0,02$ sont $0,0467 \pm 0,00232$ correspondant à une précision de l'ordre de 5 %.

Il était important de connaître la précision de cette méthode journalièrement utilisée.

CONCLUSIONS

Nous allons résumer les résultats obtenus.

Du grand nombre de mesures effectuées, environ 2 800, on peut tirer quelques conclusions, incomplètes, faute de documents expérimentaux, mais cependant déjà utiles.

1° Mesure des volumes.

Tout d'abord en ce qui concerne les prises d'essais à la pipette et les dosages à la burette en utilisant les instruments usuels de la chimie courante.

Les pipettes, qu'elles soient à deux traits ou un trait, comportent la même précision. Etant donné la fragilité de la pointe de la pipette à un trait il est donc préférable d'utiliser la pipette à deux traits qui, bien qu'elle nécessite deux visées, est aussi précise.

Pour les pipettes de 1 cm^3 à 20 cm^3 la précision est sensiblement la même, est voisin de 0,01. L'erreur relative varie naturellement en raison inverse du volume de la pipette.

Les burettes de 25 cm^3 et 50 cm^3 ont un écart-type plus élevé, de l'ordre de 0,02 à 0,025. Il convient de prendre la burette dont la capacité est la plus voisine possible du volume de réactif utilisé.

2° Acidimétrie - Alcalimétrie.

L'acidimétrie et l'alcalimétrie occupent une place importante dans l'analyse. Les dosages ont d'abord été faits par pesées.

En ce qui concerne la force de l'acide on n'observe pas avec l'indicateur R.B. une variation importante de σ' eu égard à la variation notable de la constante de dissociation des acides considérés. La précision avec l'acide citrique n'est par exemple que la moitié de celle de l'acide oxalique. La précision serait approximativement inversement proportionnelle au p k. Cependant l'acide acétique se titre mieux que ne le laisserait prévoir sa constante d'ionisation.

De toutes façons la précision ne varie dans la pratique que du simple au double.

Avec la phtaléine, qui, en raison de sa zone de virage de pH, est à conseiller pour les acides faibles précédents, les variations de précision en fonction de k n'apparaissent pas notables. Cette précision paraît légèrement inférieure à celle obtenue avec l'indicateur R.B.

Lorsqu'on évalue le réactif à la burette, tout en pesant la prise d'essai, la variance pour l'acide sulfurique est sensiblement égale à la somme de la variance de la burette et de la variance due à l'appréciation du virage. En ce qui concerne l'acide acétique aucune conclusion ne peut être tirée.

L'écart-type passe pour l'acide sulfurique de 0,019 à 0,034 et de 0,020 à 0,056 pour l'acide acétique.

L'influence de la dilution est particulièrement importante avec la phtaléine.

Pour l'acide sulfurique l'écart-type est sensiblement proportionnel à la racine carrée de l'inverse de la concentration. C'est-à-dire que la précision est proportionnelle à la racine carrée de la concentration. Une dilution de 100 fois diminue la précision de 10 fois.

Les erreurs qui interviennent aux grandes dilutions avec l'acide acétique ne permettent pas de se rendre compte si cette règle est également suivie.

Par contre, tant avec l'acide sulfurique qu'avec l'acide acétique, on observe que le coefficient angulaire de la tangente au point d'inflexion des courbes de neutralisation est proportionnel à la racine de la concentration. On en déduit que la précision est proportionnelle au coefficient angulaire de la tangente au point d'inflexion.

En ce qui concerne les indicateurs colorés nos essais effectués avec la phtaléine, l'hélianthine, l'alizarine et l'indicateur R.B. montrent qu'en solutions N/10 l'alizarine paraît fournir une précision supérieure aux trois autres. En solution N/100 l'hélianthine et l'indicateur R.B. sont supérieurs à la phtaléine.

3° Manganimétrie.

La précision est du même ordre qu'avec un acide fort de même concentration. est voisin de 0,036.

4° Iodométrie.

La précision est un peu plus faible. σ égale 0,044 en N/10 et 0,059 en N/50 (prises d'essais pesées).

5° Bromométrie.

Le dosage qui se termine par iodométrie mais comporte des opérations intermédiaires a une précision en N/10 inférieure à l'iodométrie simple. σ passe de 0,044 à 0,061 (prises d'essais pesées).

6° Dosage argentimétrique des chlorures.

Le titrage d'une solution de nitrate d'argent en N/10 par le sulfocyanate d'ammonium fait apparaître un écart-type de σ' de 0,042 (prises d'essais pesées)

Le dosage en retour des chlorures par CHARPENTIER-VOLHARD (prises d'essais pesées fait tomber la précision de moitié environ, $\sigma' = 0,087$.

Le titrage par potentiel repéré des halogénures proposé par R. LEVY pour le microdosage du chlore dans les molécules organiques fait intervenir des solutions N/100, N/250, N/500.

On obtient en N/100, $\sigma' = 0,04$, en N/250, $\sigma' = 0,114$ et $\sigma' = 0,126$ en N/500. La méthode est plus précise que la méthode de CHARPENTIER-VOLHARD, $\sigma' = 0,04$ en N/100 au lieu de 0,087 en N/10.

Nous avons déterminé la précision de repérage du potentiel, elle est $\sigma' = 0,003$ pour 0,257 volts.

Le titrage des iodures par la méthode de FAJANS comporte une dispersion sensiblement analogue à celle de la technique de CHARPENTIER-VOLHARD, $\sigma' = 0,06$.

7° Opérations diverses.

Lors des études suivantes relatives à des grandeurs différentes il sera souvent plus convenable, pour comparer les résultats, de considérer le coefficient de variation V.100.

Extraction par un solvant.

Afin de déceler les variations de l'extraction dans un sens comme dans l'autre on effectue volontairement une extraction incomplète.

Les essais sont réalisés avec du salicylate de sodium. L'acide salicylique est extrait en milieu chlorhydrique par l'éther.

L'écart-type est $\sigma' = 0,014$ pour un poids de 0,4349 g. Le coefficient de variation V.100 est de 3,19. On a donc une variation de quelques pour cent. Il est donc nécessaire de faire un nombre d'extractions suffisant pour n'avoir plus que d'infimes variations par défaut.

Entraînement à la vapeur d'eau.

On se sert d'un appareil entièrement clos. Des prises d'essais pesées de solution d'ammoniaque N/10 sont introduites dans l'appareil. On titre par SO_4H_2 N/10 en présence de l'indicateur R.B.

L'écart-type est $\sigma' = 0,053$. Le coefficient de variation est de 1,16 %.

Le dosage direct de l'ammoniaque dans les mêmes conditions donne un coefficient de variation plus faible égal à 0,4 environ, même avec un appareil parfaitement étanche la perte de précision est notable. Des pertes se produisent

irrégulièrement dans le vase récepteur. C'est là le point délicat à surveiller.

Dosage volumétrique du calcium.

Le calcium est titré au permanganate de potassium.

σ' a pour valeur 0,0001 g pour 21 mg de calcium. Le coefficient de variation est de 0,47 %. La précision de ce dosage est excellente même pour de petites quantités de l'ordre de 20 mg.

Dosage pondéral du calcium.

Le dosage à l'état de sulfate de calcium est moins précis que le précédent qui est à conseiller. La rapidité d'exécution du dosage volumétrique est un argument supplémentaire en sa faveur.

En sulfate de calcium l'écart-type est de 4,3 mg pour 41 mg environ de calcium.

Le coefficient de variation est de 1 % environ.

8° Analyses complexes.

Dosages colorimétriques.

Les dosages colorimétriques effectués avec soin comportent une précision qui conduit à recommander ces méthodes pour les microsondages.

Le dosage du fer en sulfocyanate donne pour une déviation de l'ordre de 75 divisions un écart-type de 0,704 correspondant à un coefficient de variation de 0,92 %. Notons que les prises d'essais étaient de 0,0124 mg environ.

De même le dosage colorimétrique du phosphore par la méthode de MISSON-FLEURY possède une précision excellente. $\sigma' = 0,41$ pour 87 divisions et le coefficient de variation est de l'ordre de 0,5 pour cent pour une prise d'essai de 1 cm³ de solution renfermant 0,000047 g de phosphore.

Des séries de dosages sur des prises de phytinate de calcium détruit au nitrate de zinc et à l'acide nitrique possèdent la même précision montrant ainsi que cette distribution n'apporte pas de perte de précision.

Indice de saponification.

On opère suivant la méthode du CODEX. La précision n'est pas très grande. $\sigma' = 5,7$ avec une valeur de 183. Le coefficient de variation est de 5 % environ.

Indice d'iode.

La précision est un peu inférieure à l'indice précédent soit $\sigma' = 5,47$ pour 133 et un coefficient de variation de 4 %.

On peut en conclure qu'on doit être très circonspect dans les conclusions

relatives aux indices du CODEX car des écarts importants sont susceptibles de se produire.

Dosage de l'iode organique.

Le dosage de l'iode dans l'iodopropanosulfonate de sodium par la poudre de zinc et l'alliage aluminium-nickel possède une précision convenable. En effet $\sigma' = 1,15$ pour 46,75 % d'iode, soit un coefficient de variation de 2,5 % environ.

Dosage du pyramidon par la méthode de SCHULEK.

Ce dosage, au permanganate en milieu alcalin, possède une bonne précision. L'écart-type $\sigma' = 0,0002$ pour 0,0295 g et le coefficient de variation est 0,7 environ.

Analyse d'un mélange de phénacétine, pyramidon et caféine, par la méthode de Melle PINGUET et L. DOMANGE.

Ce dosage utilisé très fréquemment dans l'analyse des mélanges d'analgésiques et antipyrétiques, revêt une importance particulière et il était important d'en connaître la précision.

Pour interpréter les résultats il importe de connaître les valeurs de l'écart-type et du coefficient de variation de chaque constituant.

Phénacétine	$\sigma' = 0,0088$	pour 0,235	V.100 = 3,7
Pyramidon	$\sigma' = 0,0042$	" 0,152	V.100 = 2,7
Caféine	$\sigma' = 0,0010$	" 0,0467	V.100 = 2,14

Avec $\alpha = 0,02$ les limites sont pour la phénacétine environ 8 %, pour le pyramidon environ 6 % et pour la caféine 5 %.

En commençant ce travail nous espérions pouvoir déterminer la part des diverses opérations mises en jeu au cours d'analyses complexes mais en réalité on ne peut atteindre ce but que par un travail collectif de longue haleine qu'il est impossible d'entreprendre seul. Les résultats auxquels nous sommes arrivés constituent quelques pierres à la construction de l'édifice commun. Tels quels ils peuvent déjà rendre service aux organismes chargés de l'analyse des médicaments.

Nous pensons que la partie théorique que nous avons développée et que les exemples que nous avons choisis dans la littérature apporteront une aide efficace aux analystes pour déterminer la valeur des méthodes qu'ils auront créées.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) G. THOMAS, J. Ph. Belg., 1951, p.375; 1953, p.163.
G. THOMAS, P. ROLAND, A.VANDEN BUICKE, J. Ph. Belg., 1950, p.103.
 - (2) GOLDSTEIN, J. Am. Ph. Assoc. Pract. Ed., 1947, t.8, p.541 & 599
J. Am. Ph. Assoc. Sc. Ed., 1949, t.38 p.19, p.131;
WELCH, HEINDRIKES, Price and Zandall 1950, t.39, p.186.
 - (3) DUFRENOY & GOYAN, J. Am. Ph. Assoc. Sc. Ed., 1947, t.36, p.309.
 - (4) H. PENAU, J. PHILIPPE, E. SAIAS, Ann. Pharm. franç., 1950, t.8, p.38.
 - (5) HAZEL & EGLOF, An. Chem., 1946, t.18, p.759.
 - (6) F.J. LINNIG, J. MANDEL & J.M. PETERSON, An. Chem. 1954, t.26, p.1102.
 - (7) S.R. MILES & F.W. QUACKENBUSH, J. A. O. A. C. , 1955, t.38, p.108.
 - (8) R. LEVY, Mikrochimica Acta, 1951, t.36-37, p.741.
 - (9) P. FLEURY et M. LECLERC, Ann. Pharm. Fr. , 1943, t.1, p.101.
 - (10) L. THIVOLLE, Bull. biol. pharm., 1938, p.372.
 - (11) SCHLEK & MENYHARTH, Z. f. analyt. Chem., 1932, t.89, p.426.
 - (12) A. PINGUET et L. DOMANGE, Ann. Pharm. Fr., 1951, t.9, p.651.
-

TABLE DES MATIÈRES

PREMIERE PARTIE

<u>NOTIONS FONDAMENTALES SUR LES CALCULS STATISTIQUES</u>	4
<u>Eléments de calcul statistique</u>	5
Fréquence	5
Caractéristiques de la distribution	8
Lois de probabilité	9
Assimilation d'une distribution expérimentale à la loi normale de GAUSS	12
Intervalle de confiance	13
Comparaison des précisions de deux séries d'analyses	16
Comparaison de plus de deux séries d'analyses	18
Erreurs systématiques en analyse	21
Analyse de la droite de régression	29

DEUXIEME PARTIE

<u>EXEMPLES D'UTILISATION DU CALCUL STATISTIQUE EN CHIMIE ANALYTIQUE</u>	35
Etude de l'exactitude et de la précision du dosage d'acides gras dans un mélange complexe.	
F.J. LINNIG, J.MANDEL et J.M. PETERSON	35
Précision d'analyses d'engrais et d'aliments pour animaux.	
S.R. MILES ET F.W. QUACKENBUSH	42

TROISIEME PARTIE

<u>ESSAI D'EVALUATION DE LA PRECISION DE QUELQUES OPERATIONS ANALYTIQUES</u>	54
<u>Erreurs sur les solumes</u>	54
Etude des pipettes	54
Etude des burettes	60
<u>Dosages acidimétriques et alcalimétriques</u>	62
Erreurs de virage	62
Influence de la dilution	70
Influence de l'indicateur	75
<u>Manganimétrie</u>	77
<u>Iodométrie</u>	77
<u>Bromométrie</u>	78

<u>Dosage des chlorures par argentimétrie</u>	78
Dosage en retour par Charpentier-Volhard au sulfocyanate d'ammonium	78
Dosage par potentiel repéré	79
Dispersion du potentiel repéré	81
Courbes des potentiels en fonction de la concentration	81
<u>Dosage d'une solution d'iodure de potassium par la méthode de Fajans</u>	82
<u>OPERATIONS ANALYTIQUES DIVERSES</u>	82
Extraction par un solvant	82
Entraînement à la vapeur d'eau	83
Dosage volumétrique du calcium	84
Dosages pondéraux	84
Dosage du magnésium	84
Dosage pondéral du calcium en sulfate de calcium	85
<u>ANALYSES COMPLEXES</u>	86
Dosage colorimétrique du fer en sulfocyanate ferrique	86
Dosage colorimétrique du phosphore par la méthode de <u>Misson-Fleury</u>	87
Détermination d'un indice de saponification	88
Détermination d'un indice d'iode	88
Dosage d'iode organique	88
Dosage du pyramidon par la méthode de <u>Schulek</u>	89
Dosages de la phénacétine, du pyramidon et de la caféine en mélange, par la méthode de <u>A. Pinguet et L. Domange</u>	90
<u>CONCLUSIONS</u>	93
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	98
